

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-Stockholm, SIR W. H. BRAGG-London, W. L. BRAGG-Cambridge,
V. M. GOLDSCHMIDT-Oslo, K. HONDA-Sendai, F. M. JAEGER-Groningen, A. JOFFE-
Leningrad, ST. KREUTZ-Krakau, SIR H. A. MIERS-London, C. PALACHE-Cambridge
(Mass.), W. J. VERNADSKY-Leningrad, R. W. G. WYCKOFF-New York

herausgegeben von

M. v. Laue / G. Menzer / H. Steinmetz

BAND 104

1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Printed in Germany

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

Inhaltsverzeichnis des 104. Bandes

Heft 1

Ausgegeben im Januar 1942

	Seite
<i>René Haefer</i> (Berlin-Siemensstadt), Feldelektronenmikroskopische Beobachtungen an Wolframspitzen. (Mit 4 Textfiguren)	1
<i>W. Hoppe</i> (Prag), Über die Kristallstruktur von $\alpha\text{-AlOOH}$ (Diaspor) II. (Fourieranalyse). (Mit 1 Textfigur)	11
<i>M. Straumanis</i> (Riga), Die Verwendung des räumlichen reziproken Gitters zur Translations- und Raumgruppenbestimmung. (Mit 5 Textfiguren)	18
<i>St. v. Náray-Szabó</i> und <i>J. Pócza</i> (Budapest), Die Struktur des Silberchlorats AgClO_3 . (Mit 6 Textfiguren)	28
Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
<i>St. v. Náray-Szabó</i> (Budapest), Die Struktur des Leucits KAlSi_2O_6	39
<i>F. Halla</i> (Wien), Einige Besonderheiten von Weißenberg-Aufnahmen höherer Schichtlinien. (Mit 3 Textfiguren)	44
Bücherbesprechungen	47
Strukturbericht: 28. Titelsammlung (15. April bis 15. August 1941)	54

Heft 2

Ausgegeben im Februar 1942

<i>A. Faessler</i> (Halle/Saale), Untersuchungen zum Problem des metamikten Zustandes. (Mit 2 Textfiguren)	81
<i>H. O'Daniel</i> und <i>A. Damaschke</i> (Berlin-Dahlem), Zur Struktur von Tetramethylhämatorporphyrin C. (Mit 6 Textfiguren)	114
<i>H. O'Daniel</i> und <i>L. Tscheischwili</i> (Berlin-Dahlem), Zur Struktur von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ und Na_2BeF_4 . (Mit 2 Textfiguren)	124
<i>Wolf v. Engelhardt</i> (Göttingen), Die Strukturen von Thuringit, Bavalit und Chamosit und ihre Stellung in der Chloritgruppe. (Mit 3 Textfiguren)	142
Bücherbesprechungen	160

Heft 3

Ausgegeben im Juni 1942

Seite

<i>F. Halla, A. Neth und F. Windmaier</i> (Wien), Anorganische Salze mit Homogenitätsbereich, Tantalate (und Niobate)	161
<i>M. Straumanis</i> (Riga), Die Konstruktion des räumlichen reziproken Gitters aus Debye-Scherrer-Aufnahmen. (Mit 4 Textfiguren)	167
<i>Lars Gunnar Sillén und Maja Edstrand</i> (Stockholm), On the Crystal Structure of Arppe's Bismuth Oxychloride, $Bi_{24}O_{21}Cl_{16}$, and the Isomorphous Oxybromide („Step-Lattice Oxyhalides“). (Mit 6 Textfiguren)	178
<i>A. Neuhaus</i> (Darmstadt), Das anomale Mischsystem K_2SO_4 -Ponceau-rot. (Anomale Mischkristalle V.) (Mit 12 Textfiguren)	197
Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
<i>H. O'Daniel</i> (Berlin-Dahlem), Zur Struktur der 12-Heteropolyverbindungen. (Mit 4 Textfiguren)	225
<i>D. Balarew und N. Kolarow</i> (Sofia), Erklärungen zu den Bemerkungen von K. Spangenberg	228
Bücherbesprechungen	230
Strukturbericht: 29. Titelsammlung (15. August bis 31. Dezember 1941)	232

Heft 4/5

Ausgegeben im September 1942

<i>Gustav E. R. Schulze</i> (Dresden), Kristallstruktur von $LaAl_2$. (Mit 1 Textfigur)	257
<i>Giorgio Peyronel</i> (Milano), Azione dei pentossidi del V gruppo sulla cristallizzazione della silice in tungstato sodico fuso	261
<i>U. Hofmann und A. Hausdorf</i> (Rostock), Kristallstruktur und innerkristalline Quellung des Montmorillonits. (Mit 7 Textfiguren)	265
<i>Bernhard Hess</i> (Berlin), Weitwinkel-Strukturaufnahmen auf Kugelflächen. (Mit 5 Textfiguren)	294
<i>Johannes Wetzel</i> (Leipzig), Kristallstrukturuntersuchungen an den Triphenylen des Wismuts, Arsens und Antimons. (Mit 17 Textfiguren)	305
<i>H. O'Daniel und L. Tscheischwili</i> (Berlin-Dahlem), Zur Struktur von K_2BeF_4 , Sr_2SiO_4 und Ba_2SiO_4 . (Mit 2 Textfiguren)	348
<i>F. Schoßberger</i> (Außig), Über die Umwandlung des Titandioxyds. (Mit 1 Textfigur)	358
<i>M. Straumanis und E. Ence</i> (Riga), Die Konstruktion des räumlichen reziproken Gitters monokliner Kristalle. Die Raumgruppen der Oxalsäure $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ und des Kaliumchlorats $KClO_3$. (Mit 5 Textfiguren)	375

	Seite
<i>H. Seifert</i> (Halle), Die Kristallographie von Cäsiumfluorsulfonat, $CsSO_3F$	385
Bücherbesprechungen	394
Mitteilung: Neuordnung des Mineralogisch-Geologischen Referatenwesens	400

Heft 6

Ausgegeben im November 1942

<i>A. Neuhaus</i> (Darmstadt), Über Chinaldiniodäthylat, Pseudoisocyaninchlorid und Pseudoisocyaninjodid. (Anomale Mischkristalle VI). (Mit 8 Textfiguren)	401
<i>Carlo Minguzzi</i> (Firenze), Sulla non identità della juxporite con la pectolite. (Mit 1 Textfigur)	417
<i>G. Menzer</i> (Berlin-Dahlem), Die reziproken Gitter allgemeiner Punktlagen der 230 Raumgruppen. (Mit 24 Textfiguren)	425
<i>H. Tertsch</i> (Wien), Zur graphischen Berechnung der Brechungsquotienten für eine beliebige Richtung eines doppelbrechenden Kristalles aus der optischen Indikatrix. (Mit 2 Textfiguren)	446
Bücherbesprechungen	451
Strukturbericht: 30. Titelsammlung (1. Januar bis 30. Juni 1942)	453
Autorenregister zu Band 104	484
Sachregister zu Band 104	485

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.)

Feldelektronenmikroskopische Beobachtungen an Wolframspitzen.

Von René Haefer in Berlin-Siemensstadt.

1. Einleitung und Aufgabenstellung.

Stellt man nach E. W. Müller (1, 2)¹⁾ einer kalten, unter der Einwirkung einer hohen elektrischen Feldstärke Elektronen emittierenden Wolframspitze einen Leuchtschirm gegenüber (vgl. Fig. 1), so erhält man auf diesem ein Bild der Emissionsverteilung über die Kathodenoberfläche (Fig. 2). Es zeigt sich, daß die Feldelektronenemission kein über die gesamte Kathodenoberfläche gleichmäßig verlaufender Vorgang ist, sondern von der Orientierung der Oberfläche zu den kristallographischen Achsen des Einkristalls, aus dem die Wolframspitze besteht, abhängt. Unter der Annahme, daß die Kathodenspitze eine vollkommen glatte, nahezu kugelige Kalotte besitzt, konnte Müller die in dem Emissionsbild auftretenden Bereiche verminderter Emission den (1 0 0)-, (1 1 0)-, (2 1 1)-Richtungen zuordnen (vgl. Fig. 3b). Die um mindestens zwei Größenordnungen verminderte Stromdichte in diesen Richtungen — wie sie auch Martin (4) bei der Glühelektronenemission an einer Wolframeinkristallkugel beobachten konnte — ist nach Müller (3) als Wirkung Braggscher Interferenzen der Elektronenwellen im Metallgitter zu verstehen. In großen Bereichen um die (1 0 0)- und (1 1 1)-Richtungen ist die Stromdichte annähernd richtungsunabhängig und befolgt, wie in einer früheren Arbeit (5) nachgewiesen wurde, das Feldemissionsgesetz, das sich aus der (ohne Berücksichtigung der Kristallgitterstruktur entwickelten) wellenmechanischen Tunneleffekttheorie (11) ergibt.

In dieser erwähnten Arbeit (5) wurde die submikroskopische Gestalt der zur Feldelektronenemission verwendeten Wolframspitzen durch Aufnahmen mit dem elektronenoptischen Übermikroskop (7) bis zu Abmessungen von 10^{-6} cm herunter sichergestellt und die beim Glühen, Schmelzen und

1) Die in Klammern stehenden Zahlen weisen auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit hin.

Ionenaufprall auftretenden Formänderungen der Kathoden beschrieben. Da die Feldelektronenemission bei gegebener Anodenspannung außer

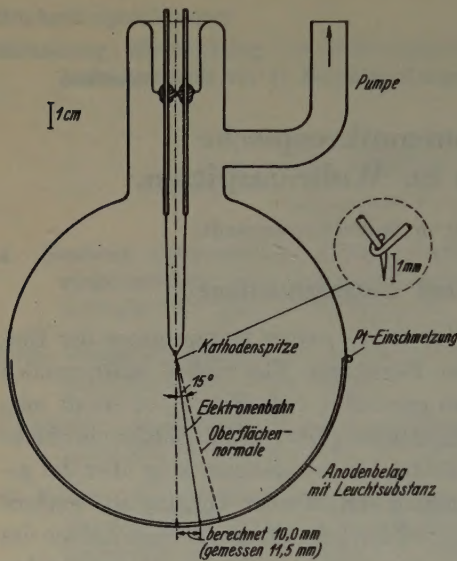


Fig. 1. Entladungsrohr. Zur Veranschaulichung des durch die Krümmung der Elektronenbahnen bewirkten Bildfehlers sind eingetragen: 1. Die Oberflächennormale in einem Punkt der Spitze, der von deren Scheitel um 15° entfernt ist; 2. die Bahn eines in diesem Punkt der Spitze mit der Anfangsgeschwindigkeit Null startenden Elektrons. (Als Krümmungsradius der Spitze ist dabei $r = 0,3 \mu$ angenommen; Anodenradius $R = 7,0$ cm.) Abstand zwischen Rohrachse und Auftreffpunkt des Elektrons auf dem Leuchtschirm: berechnet 10,0 mm, gemessen 11,5 mm.

von der Kristallrichtung (und von Fremdatombedeckungen) in hohem Maße von der geometrischen Beschaffenheit der Kathodenoberfläche abhängt, soll in der vorliegenden Arbeit der Einfluß der Oberflächenstruktur und der erwähnten Formänderungen der Spitzen auf das entstehende Emissionsbild untersucht werden. Ferner sollen Angaben über die mit dem Emissionsbild zu erzielende Lateralvergrößerung der Kathodenoberfläche gemacht werden, deren Kenntnis zur quantitativen Beschreibung einer Reihe von Adsorptionserscheinungen erforderlich ist, die sich in einfacher Weise mit Hilfe feldelektronenmikroskopischer Abbildung beobachten lassen (z. B. Entstehung und Struktur adsorbierter Schichten, Oberflächendiffusion, Abdampfvorgang in Abhängigkeit von Bedeckungsgrad, Temperatur und Orientierung der Unterlage).

2. Versuchsanordnung.

Da die von Müller mitgeteilten Emissionsbilder, wie sich aus dem folgenden ergibt, nur etwa der halben emittierenden Kathodenoberfläche entsprechen, wurde die Müllersche Versuchsanordnung durch Vergrößerung des räumlichen Winkels, unter dem der Leuchtschirm von der Spitze aus erscheint, derart abgewandelt, daß die gesamte zur Emission beitragende Kathodenoberfläche der Beobachtung zugänglich wird. Das

dieser Bedingung genügende Entladungsrohr ist in Fig. 1 dargestellt. Die Kathodenspitze befindet sich im Mittelpunkt einer als Anode dienenden Glaskugel von 14 cm¹⁾ innerem Durchmesser, die einen durchsichtigen, durch Kathodenzerstäubung aufgebrachtten Platinbelag mit aufgestäubter Leuchtsubstanz trägt. Die Kathode (2) besteht aus zwei 0,2 mm starken und etwa 50 mm langen Wolframdrähten, von denen der eine die Spitze trägt und der andere jenen etwa 1 mm oberhalb der Spitze berührt, so daß die Kathode durch Stromdurchgang erhitzt werden kann. Das Anspitzen des Wolframdrahtes erfolgte durch Ätzen in geschmolzenem Natriumnitrit. Nach Anlegen einer für eine merkliche Emission ausreichenden Spannung (einige 1000 Volt) entsteht auf dem Leuchtschirm — unter der Annahme geradliniger Fortbewegung der Elektronen²⁾ — nach Art einer Kugelprojektion ein Bild der Emissionsverteilung über die Kathodenoberfläche. Zur Erzielung zeitlich konstanter Emissionsbilder ist ein Vakuum von 10^{-8} Torr erforderlich. Das mehrere Stunden lang bei 500° C ausgeheizte Entladungsrohr blieb auch während des Versuches an der Pumpe.

3. Beobachtungen und Deutung.

Das Emissionsbild einer frisch geätzten, noch nicht geglühten Spitze zeigt einige regellos verteilte, scharf begrenzte Emissionszentren, die bisweilen eine Struktur, ähnlich der des später erhaltenen Emissionsbildes, aufweisen. Glüht man die Spitze bei immer höheren Temperaturen, so sieht man, daß oberhalb etwa 1100° K die Emissionszentren an Fläche zunehmen und daß bei 2400° K das in Fig. 3 a wiedergegebene, für Wolfram charakteristische Emissionsbild entsteht. Gleichzeitig beobachtet man, daß nach dem Glühen die zur Erzeugung eines gegebenen Stromes erforderliche Spannung um etwa den Faktor 10 zugenommen hat. Da der adsorbierte Sauerstoff, der von allen Oberflächenverunreinigungen am beständigsten ist, bereits bei 2200° K rest-

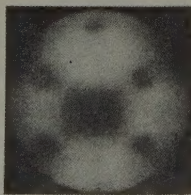


Fig. 2. Emissionsbild einer reinen Wolframspitze nach E. W. Müller (Z. Physik 108 (1938) 668, Fig. 2b). In der Mitte [011]-Richtung.

1) In der oben erwähnten Arbeit Z. Physik 116 (1940) 616 ist versehentlich 7 statt 14 cm angegeben.

2) Über den Einfluß der in Wirklichkeit auftretenden Krümmung der Elektronenbahnen auf das Emissionsbild siehe S. 9.

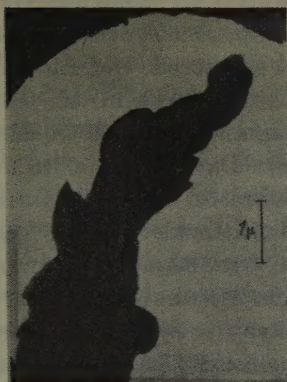


Fig. 4a. Wolframspitze frisch geätzt, noch nicht gegläht. Verg. 8700:1.

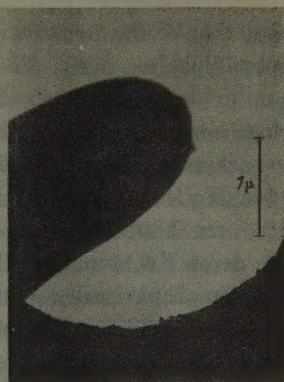


Fig. 4b. Wolframspitze 30 Minuten bei 2400° K gegläht. In der Nähe des Scheitels der Spitze befinden sich noch zwei Erhebungen mit Abmessungen der Größenordnung 10^{-6} . Vergr. 14100:1.

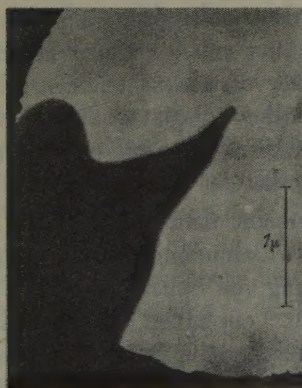


Fig. 4c. Wolframspitze nach einem Ionen-aufprall. Krümmungsradius $r = 16 \text{ m}\mu$. Vergr. 17500:1.

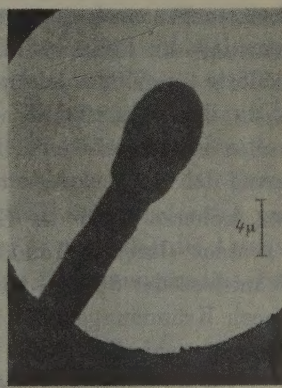


Fig. 4d. Wolframspitze durch Schmelzen gegläht. Krümmungsradius $r = 1,3 \mu$. Vergr. 2050:1.

Die übermikroskopischen Aufnahmen Fig. 4 wurden von Herrn H. O. Müller im Laboratorium für Elektronenoptik der Siemenswerke angefertigt.

Beim Glühen der Spitzen oberhalb 1100° K erfolgt, wie die übermikroskopischen Aufnahmen zeigen (Fig. 4b), eine mit zunehmender Temperatur fortschreitende Glättung der Spitzenoberfläche und damit eine Zunahme des Krümmungsradius sowie der zur Emission benötigten Span-

nung. Die Glättung der Spitzen ist nach Müller (2) dadurch zu verstehen, daß sich die Wolframotope der auf der Spitzenoberfläche befindlichen Unregelmäßigkeiten durch die bei 1100° K einsetzende Oberflächenwanderung unter der Einwirkung der Oberflächenspannung in das Gitter der Unterlage einordnen. Ferner beginnt bekanntlich bei 1100° K das Korngrößenwachstum des reinen Wolframs (8). Da die Kristallite des verwendeten Wolframdrahtes nach einem Glühen bei 2400° K Abmessungen von 10^{-3} cm besitzen (8), gehört der emittierende Teil der geglähten Spitzen, deren Krümmungsradien einige 10^{-5} cm betragen, in den meisten Fällen einem Einkristall an. In dem Maße wie die Glättung der Spitze und das Korngrößenwachstum fortschreiten, entwickelt sich aus dem Elektronenbild mit punktförmigen Emissionsstellen das flächenhafte Emissionsbild Fig. 3 a. Die Tatsache, daß die zur Emission benötigte Spannung nach der Glättung der Spitzen um etwa den Faktor 10 zugenommen hat, kann als Bestätigung der Schottkyschen Abschätzung des Grobfaktors aufgefaßt werden.

Die bei 2400° K geglähten Spitzen besitzen häufig noch Unregelmäßigkeiten der Größenordnung 10^{-6} cm, wie z. B. Fig. 4b erkennen läßt. Da diese Abmessungen noch groß gegen die Potentialbergbreite sind, ist anzunehmen, daß die Emission in solchen Fällen nicht von der gesamten Spitzenkalotte ausgeht, sondern nur von hervorstehenden feinen Krümmungen, die ihrerseits offenbar schon hinreichend geglättet sind, um ein flächenhaftes Emissionsbild zu liefern. Für diese Annahme spricht auch die Messung der Mengenkonstanten¹⁾, z. B. bei der Spitze Fig. 4b.

Einen höheren Grad der Glättung erreicht man auf folgende zwei Arten: Erstens durch Verminderung des Krümmungsradius, zweitens durch Schmelzen der Spitze. Die Herstellung von Spitzen, die nach dem Glühen noch Krümmungsradien unter $2 \cdot 10^{-5}$ cm haben, ist durch Ätzen nicht möglich, wohl aber durch Kathodenzerstäubung. Betreibt man die autoelektronische Entladung etwa eine Stunde lang in einer Edelgasatmosphäre, z. B. Argon vom Druck 10^{-5} Torr bei einem Strom von 10^{-5} A,

1) Nimmt man als emittierende Fläche der Spitze Fig. 4b diejenige einer Halbkugel vom Krümmungsradius $r = 0,5 \mu$ an, den diese Spitze unter Außerachtlassung der auf ihrer Oberfläche befindlichen Erhebungen besitzt, so erhält man unter Zugrundelegung des theoretischen Wertes der Kennlinienneigung B für die Mengenkonstante A einen Wert, der um etwa den Faktor 30 kleiner ist als der theoretische. Daraus folgt, daß die wahre emittierende Fläche um den Faktor 30 geringer ist als angenommen wurde. Diesen kleineren Wert der emittierenden Fläche hat aber, bei vorausgesetzter Rotationssymmetrie der Spitze, gerade die auf ihrem Scheitel gelegene Erhöhung.

so wird durch Kathodenzerstäubung aus der ursprünglichen Spitze vom Krümmungsradius von einigen 10^{-5} cm eine sehr feine Spitze von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ cm Krümmungsradius herausgearbeitet (Fig. 4c). Die noch vorhandenen Unregelmäßigkeiten sind sicher kleiner als die Auflösungsgrenze des Übermikroskops, die $5 \cdot 10^{-7}$ cm beträgt (7). Das Emissionsbild dieser Spitze besitzt zunächst, vermutlich infolge adsorbierter Argonatome, nicht mehr die regelmäßige Kristallstruktur, sondern zeigt eine große Anzahl von Gebieten unterschiedlicher Helligkeit von einigen Millimetern Durchmesser. Nach einem kurzzeitigen Glühen¹⁾ bei 1300° K, durch das die Spitzenoberfläche von den adsorbierten Fremdatomen befreit wird, erhält man wieder das ursprüngliche Emissionsbild des reinen Wolframs.

Das Schmelzen der Wolframkathode (bei 3655° K) ist durch die bisherige Art der Heizung nicht möglich, wohl aber durch die durch einen hinreichend großen Emissionsstrom (10^{-3} A) in einer feinen Spitze, die zuvor durch Ionenaufprall erzeugt wurde, entstehende Joulesche Wärme. Es bildet sich dann eine Schmelzperle (Fig. 4d), die bei 10^4 -facher Vergrößerung²⁾ keine Unebenheiten mehr erkennen läßt. Diese müssen daher auch kleiner als $5 \cdot 10^{-7}$ cm sein. Wahrscheinlich sind sie aber, da es sich um einen Schmelzprozeß handelt, von atomaren Dimensionen. In diesem Fall dürfte kein wesentlicher Einfluß der Oberflächenstruktur auf den Potentialverlauf in der Nähe der Kathode und damit auf die Feldelektronenemission mehr vorhanden sein. Es ist daher eine über die gesamte Kathodenoberfläche gleichmäßige³⁾ Emission anzunehmen. Hierfür spricht auch der an dieser Spitze gemessene Wert der Mengenkonzanten (5). Auch nach dem Schmelzen erhält man wieder das ursprüngliche Emissionsbild Fig. 3a. Hervorzuheben ist noch, daß die Abmessungen des Emissionsbildes nahezu unabhängig vom Krümmungsradius der untersuchten Kathoden sind.

Zu einer einwandfreien Bestimmung der Größe der gesamten emittierenden Fläche und der durch die feldelektronenmikroskopische Abbildung erzielten Lateralvergrößerung der Kathodenoberfläche sind nur

1) Nach diesem Glühen wurde ferner beobachtet, daß die für einen gegebenen Strom benötigte Spannung und damit der Krümmungsradius der Spitze um 40% zugenommen hatte. — Bei weiterem Glühen bei immer höheren Temperaturen nimmt der Krümmungsradius auch dieser bereits rekristallisierten Spitze immer höhere Werte an.

2) Fig. 8b der Arbeit Z. Physik **116** (1940) 604 zeigt diese Spitze in stärkerer Vergrößerung (7750fach) als Fig. 4d dieser Arbeit.

3) Wenn man von dem Einfluß der Kristallgitterstruktur und der Abnahme der Feldstärke mit wachsender Entfernung vom Scheitel der Spitze absieht.

die durch Schmelzen geglätteten und die durch Ionenaufprall erzeugten Spitzen geeignet. Durch die übermikroskopischen Aufnahmen ist nachgewiesen, daß der emittierende Teil dieser Kathoden angenähert die Gestalt einer Kugelkalotte besitzt. Zur Ermittlung der emittierenden Fläche ist die Kenntnis des Krümmungsradius und des Öffnungswinkels des an der Emission beteiligten Teiles der Kugelkalotte erforderlich. Den Krümmungsradius findet man entweder durch Ausmessen der übermikroskopischen Aufnahme der Spitze oder aus der gemessenen Strom-Spannungskennlinie unter Anwendung des Feldemissionsgesetzes. Den Öffnungswinkel erhält man aus dem Emissionsbild durch Indizierung der Richtungen verminderter Emission.

Es läßt sich zeigen, daß die im Emissionsbild Fig. 3a auftretenden Bereiche verminderter Stromdichte sämtlichen auf einer Einkristallhalbkugel vorhandenen (100) -, (110) -, (211) -Flächen zugeordnet werden können entsprechend Fig. 3b, die die Lage dieser Flächen in stereographischer Projektion angibt. Die auf dem Grundkreis der Projektion befindlichen kristallographischen Flächen sind in der photographischen Aufnahme infolge zu geringer Bildhelligkeit der Randbezirke nicht mehr deutlich zu erkennen, wohl aber während des Versuches auf dem Leuchtschirm. Die angegebene Zuordnung läßt sich quantitativ dadurch belegen, daß man die auf dem Leuchtschirm gemessenen Abstände der einzelnen Punkte verminderter Emission z. B. von dem etwa in der Mitte des Bildes gelegenen (011) -Punkt mit den entsprechenden theoretischen Winkelabständen vergleicht (Fig. 3b). Bezieht man die gemessenen und die theoretischen Abstände auf den Abstand $(011) - (112)$ als Einheit, so erhält man für die gemessenen Größen etwas kleinere Werte als für die theoretischen. Die gefundenen Abweichungen, die bei 60° Winkelabstand 4% und bei 90° Winkelabstand 10% betragen, können darauf zurückgeführt werden, daß die Bahnen der normal zur Kathodenoberfläche austretenden Elektronen ähnlich wie die Feldlinien zur Achse der Spitze hin gekrümmt sind; die Krümmung der Bahn ist um so stärker, je weiter die emittierende Stelle vom Scheitel der Spitze entfernt ist.

Die Krümmung der Elektronenbahnen bewirkt ferner, daß das gesamte Emissionsbild nicht die halbe Anodenkugel ausfüllt — wie dies bei geradliniger Ausbreitung der Elektronen zu erwarten wäre —, sondern daß die von der (011) -Fläche um 90° entfernten Flächen des Grundkreises der Projektion auf dem Leuchtschirm in einem um fast die Hälfte kleineren Winkelabstand von 52° abgebildet werden. Diese Erscheinung läßt sich durch Berechnung der Elektronenbahnen quantitativ erklären. Idealisieren wir Spitze und Anode zu zwei konfokalen Rotationsparaboloiden.

so lassen sich das Potential (10) und damit die Bewegungsgleichungen des Elektrons angeben. Durch graphische Integration¹⁾ wurden für die Auftreffpunkte achsennaher Elektronenstrahlen (Öffnungswinkel $\leq 15^\circ$, vgl. Fig. 1) auf der Anode Werte erhalten, die mit den experimentell gefundenen innerhalb 15% übereinstimmen. Mit zunehmendem Öffnungswinkel wachsen die Abweichungen der Spitzen- und Anodenform von der vorausgesetzten Paraboloidgestalt und daher auch die Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Werten des Auftreffpunktes.

Aus den beschriebenen Beobachtungen folgt, daß die Größe der gesamten emittierenden Fläche angenähert gleich der einer Halbkugel vom Krümmungsradius der Spitze ist. Die durch die feldelektronenmikroskopische Abbildung erzielte Lateralvergrößerung der Kathode errechnet sich z. B. für den zentralen Bildbereich aus dem Verhältnis der Abstände der (0 1 1)- und (1 1 2)-Flächen auf dem Leuchtschirm (2,3 cm) und auf der Kathode. Bei einem Krümmungsradius von 1μ beträgt die Vergrößerung $5 \cdot 10^4$ und das Auflösungsvermögen $2,5 \cdot 10^{-5}$ cm, entsprechend einem Abstand der auf dem Leuchtschirm noch getrennt wahrnehmbaren Punkte von 2 mm^2). Mit einer durch Ionenaufprall erzeugten Spitze vom Krümmungsradius $r = 20\text{ m}\mu$ wird eine Vergrößerung von $2 \cdot 10^6$ bei einem Auflösungsvermögen von 10 \AA erreicht. Da bei dieser Spitze die zur Erzeugung eines Emissionsstromes von z. B. 10^{-5} A benötigte Spannung nur 700 Volt beträgt, ist die Helligkeit des Leuchtschirmbildes zur visuellen Beobachtung noch ausreichend.

Zusammenfassung.

Die von E. W. Müller angegebene Versuchsanordnung zur feldelektronenmikroskopischen Abbildung einkristalliner Metallspitzen wird derart abgewandelt, daß die gesamte zur Emission beitragende Kathodenoberfläche der Beobachtung zugänglich wird. Der Einfluß der beim Glühen Schmelzen und Ionenaufprall auftretenden, durch übermikroskopische Aufnahmen kontrollierten Formänderungen der verwendeten Wolframspitzen auf das entstehende Emissionsbild wird untersucht. In dem Emissionsbild der einkristallinen, übermikroskopisch glatten Wolframspitzen, deren emittierender Teil angenähert die Gestalt einer Halbkugel besitzt, sind sämtliche auf dieser vorhandene (1 0 0)-, (1 1 0)-, (2 1 1)-

1) Bei der Berechnung der Elektronenbahn wurde für den Anodenabstand $d = 7,0\text{ cm}$, für den Krümmungsradius $r = 0,3\mu$ und für die Anfangsgeschwindigkeit der Wert Null angenommen.

2) Vgl. Fig. 11, Z. Physik **116** (1940) 604.

Flächen als Bereiche verminderter Emission zu erkennen. Der bei der feldelektronenmikroskopischen Abbildung auftretende Bildfehler läßt sich durch Berechnung der Elektronenbahnen quantitativ erklären. Es werden Angaben über die durch die feldelektronenmikroskopische Abbildung zu erzielende Lateralvergrößerung der Kathodenoberfläche gemacht.

Nachtrag bei der Korrektur.

Nach erfolgter Drucklegung hat der Verfasser eine Arbeit von M. Benjamin und R. O. Jenkins (Proc. Roy. Soc. A **176**, 262, 1940) über die Verteilung der Feldelektronenemission von einkristallinen, reinen Wolfram-, Molybdän- und Nickelspitzen zur Kenntnis bekommen. Diese Autoren untersuchen mit einem Fig. 1 ähnlichen, kugelförmigen Leuchtschirmrohr die Veränderungen des Emissionsbildes, die beim Glühen der Spitzen ohne bzw. mit Anwesenheit eines starken äußeren elektrischen Feldes (einige 10^7 Volt cm^{-1}) auftreten. Benjamin und Jenkins deuten ihre Beobachtungen als Wirkung von — allerdings nicht nachgewiesenen — Formänderungen der Spitzen infolge Oberflächenwanderung, welch' letztere auch durch das angelegte elektrische Feld beeinflusst wird. Ferner werden in der genannten Arbeit neben der von E. W. Müller (3) angegebenen Deutung der Anisotropie der Feldelektronenemission einige weitere Möglichkeiten zur Erklärung dieser Erscheinung erörtert.

Literaturverzeichnis.

1. E. W. Müller, Z. Physik **106** (1937) 541.
2. E. W. Müller, Z. Physik **108** (1938) 668.
3. E. W. Müller, Naturwiss. **27** (1939) 820.
4. S. T. Martin, Phys. Rev. **56** (1939) 947.
5. R. Haefer, Z. Physik **116** (1940) 604; Naturwiss. **26** (1938) 497.
6. W. Schottky, Z. Physik **14** (1923) 63; Aktenvermerk der Siemens & Halske AG. v. 5. 6. 1936.
7. B. v. Borries und E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **17** (1938) 99. Z. techn. Physik **20** (1939) 225.
8. W. Espe und M. Knoll, Werkstoffe der Hochvakuumtechnik, Berlin 1936, S. 4.
9. E. W. Müller, Z. Physik **106** (1937) 132.
10. F. Ollendorf, Potentialfelder der Elektrotechnik, 1932, S. 305.
11. R. H. Fowler, und L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119** (1928) 173. A. Sommerfeld und H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/2 S. 441.

Eingegangen am 3. Mai 1941.

Über die Kristallstruktur von α - AlOOH (Diaspor) II. (Fourieranalyse.)

Von W. Hoppe, Prag.

In einer früheren Arbeit¹⁾ über die Struktur von Diaspor wurden durch relative Intensitätsmessungen an angeschliffenen Flächen von Diaspor-kristallen und an Pulverreflexen nach der Methode der sukzessiven Näherung die Parameter für die Aluminium- und Sauerstoffionen bestimmt. Es ließ sich eine Verzerrung der den Kristall aufbauenden Sauerstoffionenoktaeder feststellen und außerdem erschien auch das Auftreten von Wasserstoffbindung im Diaspor als wahrscheinlich und in Übereinstimmung mit den Messungen.

Da für die Beantwortung dieser Fragen eine erhebliche Genauigkeit in der Bestimmung der Parameter erforderlich ist, wurden in Fortführung der genannten Arbeit und gleichzeitig zu ihrer Kontrolle absolute Intensitäten für eine große Anzahl von Reflexen bestimmt und eine zweidimensionale Fourieranalyse des Kristalles in Projektion auf eine geeignete Ebene berechnet.

Durchführung der Messungen.

Die Intensitätsmessungen wurden durchwegs auf photographischem Weg vorgenommen. Da eine Fourierprojektion auf die Ebene (001) geplant war, die sich als Spiegelebene für diesen Zweck hervorragend eignet — es liegen in der Projektion nur gleichartige Ionen übereinander — so genügt es, Reflexe von ($hk0$) auszumessen.

Die, der Fundstätte von Chester entstammenden Kristalle²⁾ haben einen nach der c -Achse nadelförmig gestreckten Habitus. Für die Messungen wurden Kristalle mit einem Gewicht von ca. 0,001 g und einem beinahe kreisförmigen Querschnitt von 0,1 mm ausgewählt. Sie boten den Vorteil, daß der Einfluß der Absorption nicht sehr groß war und leicht nach den für zylinderförmige Kristalle geltenden Tabellen in den Internationalen Tabellen eliminiert werden konnte.

1) Z. Kristallogr. (A) **103** (1940) 73—89.

2) Für Überlassung von Diasporokristallen bin ich dem Nationalmuseum in Prag zu Dank verpflichtet.

Bei Verwendung der Bademethode — kleiner Kristall vollkommen umspült vom Primärstrahl — können prinzipiell bei Justierung des Kristalls in Richtung der *c*-Achse alle in Frage kommenden Reflexe auf einer Aufnahme erhalten werden. Ausgewertet wurden nicht Drehkristallaufnahmen, sondern Aufnahmen mit dem Röntgengoniometer nach Weißenberg-Böhm, die bekanntlich die Reflexe in einer für die Photometrierung wesentlich geeigneteren Form liefern, da diese über die ganze Filmfläche verteilt sind und gleichzeitig die Grundschwärzung auf ein Minimum reduziert wird. Um vergleichbare Bedingungen zu schaffen, wurde die Röntgenstrahlintensität der Röhre konstant gehalten und das Röntgengoniometer durch einen Synchronmotor angetrieben. Besondere Vorsichtsmaßregeln waren für das Entwickeln dieser großen Filme notwendig, um eine gleichmäßige Entwicklung zu gewährleisten (Pinselentwicklung). Eine eigene Schwärzungsskala auf den Filmen wurde nicht aufgenommen, sondern es wurde in ihrem linearen Gebiet gearbeitet und durch Aufnahmen mit verschiedener Belichtungszeit die Auswertbarkeit starker und schwacher Reflexe sichergestellt.

Außer Aufnahmen mit $CuK\alpha$ -Strahlung wurden auch Aufnahmen mit $MoK\alpha$ -Strahlung vorgenommen, um noch weitere Reflexe erfassen zu können. Hier wurden allerdings die Intensitäten nur geschätzt, da die hier auftretende starke Streustrahlenschwärzung eine genaue Photometrierung des Filmes unmöglich machte.

Man konnte so durch die Weißenberg-Böhm-Aufnahmen relative Intensitätswerte erhalten, die durch Vergleich mit einigen auch absolut gemessenen Reflexen auf absolute Intensitäten umgerechnet wurden. Diese absolut gemessenen Reflexe wurden nach der in der oben zitierten Arbeit angegebenen Weise durch Spektrometeraufnahmen an Diasporplatten gewonnen.

Um weitere absolute Intensitätswerte zu gewinnen und gleichzeitig eine Korrektur für die sekundäre Extinktion zu erhalten, wurden Pulveraufnahmen für die stärksten Reflexe nach dem Bragg-Brentano-Verfahren unter Zumischung von $NaCl$ -Pulver als Vergleichssubstanz ausgemessen. Leider streuten hier die Werte ziemlich stark — was vielleicht auf die leicht eintretende teilweise Orientierung des Diasporpulvers zurückzuführen ist — und außerdem ließ sich auch für die starken Reflexe verschiedener Netzebenen auf Grund von Pulver- und Kristallaufnahmen keine einigermaßen gleiche Extinktionskonstante bestimmen, was auf primäre Extinktion des verwendeten Diasporkriställchens schließen läßt. Daher wurde von einer rechnerischen Berücksichtigung der Extinktion abgesehen und nur für die stärksten Reflexe an Stelle der zu niedrigen durch Einkristallmessungen

gefundenen Struktur Faktoren, die durch Pulvermessungen gegebenen Struktur Faktoren verwendet. Das ist hier ohne weiteres zulässig, da aus der Fourieranalyse nur auf die Lage der Maxima geschlossen werden sollte.

Zur Photometrierung der Röntgengoniometer- und der Spektrometeraufnahmen wurde ein »integrierendes Photometer« verwendet:

Der Schwärzungsfleck wird durch den Lichtstrahl eines lichtelektrischen Photometers punktweise abgetastet. Mit einem normalen Mikrophotometer kann man nur den Schwärzungsverlauf längs einer Linie punktweise ausmessen. Gibt man diesem Mikrophotometer noch eine Mikrometerschraube, die es gestattet, den Film auch normal zu der gewöhnlichen Triebsschraube des Filmhalters des Photometers zu bewegen, so kann man nun den Schwärzungsfleck angefangen von seinem unteren Ende, in parallelen Bahnen in einem Abstand von ca. 0,1—0,2 mm abtasten. Man erhält also mit einem Photometer, das einen Mikrometerkreuztisch mit zwei zueinander senkrechten Mikrometerschrauben hat, die Schwärzungsverteilung eines solchen Fleckes in Form eines Flächenrasters. Gestattet das Photometer, die Schwärzung direkt am Galvanometer abzulesen, so kann die Schwärzung eines jeden Punktes weniger der Grundschrärzung des Filmes direkt mit einer einfachen Addiermaschine addiert werden und man erhält so eine sehr gute Schätzung der Gesamtschwärzung und damit der Intensität des Reflexes. Stellt man das Mikrophotometer so ein, daß die Grundschrärzung des Filmes der Schwärzung Null des Mikrophotometers entspricht, so können die einzelnen Galvanometerablesungen direkt addiert werden und die Photometrierung eines Reflexes dauert nur wenige Minuten.

Ergebnisse der Messungen.

In Tab. I sind die auf Weißenberg-Böhm-Aufnahmen bestimmten relativen Intensitäten, die durch Normierung mit absoluten Spektrometeraufnahmen gewonnenen absoluten Struktur Faktoren und die aus den durch Fourieranalyse bestimmten Parametern berechneten Struktur Faktoren an-

Tabelle I. Verzeichnis der Struktur Faktoren ($hk0$).

Indices	I_{relativ}	$F_{\text{exper.}}$	$F_{\text{berechn.}}$
110	2520	6,4 ¹⁾	+ 7,55
120	390	2,6 ¹⁾	+ 2,57
130	1170	5,8 ¹⁾	— 5,94
140	2080	9,5 ¹⁾	— 10,38

1) An Stelle der Einkristallmessungen wurden hier die entsprechenden Pulverwerte genommen.

Indices	I_{relativ}	$F_{\text{exper.}}$	$F_{\text{berechn.}}$
150	147	2,35	— 2,05
160	41	1,37	— 1,12
170	678	6,06	+ 5,78
180	10	0,77	+ 0,30
190	111	2,48	— 2,59
1.10.0	8	0,60	+ 0,73
1.11.0	630	4,17	— 3,28
200	93	2,25	— 1,52
210	3	0,30	+ 0,68
220	57	1,53	— 1,46
230	22	0,89	+ 0,56
240	1020	6,51	— 6,60
250	620	5,48	— 5,62
260	251	3,69	+ 3,95
270	47	1,58	— 0,97
280	515	5,40	+ 4,80
290	215	3,20	+ 3,09
2.10.0	435	3,80	— 3,54
310	14	0,90	+ 0,73
320	365	4,26	+ 4,77
330	710	6,04	— 6,30
340	20	1,05	+ 0,86
350	14	0,90	+ 1,35
360	222	3,60	— 3,44
370	245	3,27	+ 3,22
380	420	4,28	+ 4,00
390	12	0,6	+ 0,21
400	340	4,46	+ 3,68
410	570	5,78	+ 5,47
420	42	1,57	— 0,96
430	140	2,79	+ 2,53
440	14	0,83	— 1,15
450	132	2,57	— 2,89
460	76	1,77	+ 1,21
470	206	2,59	+ 1,86
510	78	1,67	+ 1,00
520	640	4,60	+ 4,36
530	100	1,68	+ 1,23
540	278	2,42	— 2,30
020	605	2,61	— 3,38
040	950	4,91	— 5,16
060	460	4,46	+ 4,57
080	12	0,83	— 1,32
0.10.0	480	4,76	— 4,35

geführt. Für die Reflexe (110), (120), (130) und (140) wurden an Stelle der zu niedrigen Werte aus den Einkristallmessungen die entsprechenden Pulvermessungen verwendet.

Die Werte in Tab. II beruhen auf geschätzten Intensitäten. Sie streuen daher ziemlich stark. Für die Bestimmung der Vorzeichen wurden mit den

Tabelle II.

Weitere Struktur Faktoren ($h k 0$), bestimmt mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung.

Indices	$F_{\text{exper.}}$	$F_{\text{berechn.}}$
1.12.0	0,65	+ 0,30
2.11.0	0,92	— 1,35
3.12.0	2,90	— 2,89
490	2,0	+ 2,11
4.11.0	0,7	— 1,53
550	2,3	— 0,87
560	2,4	— 1,94
580	2,4	+ 2,26
590	2,1	— 0,84
5.12.0	1,8	— 2,03
650	3,4	— 2,92
690	2,6	+ 2,34
0.12.0	2,0	— 1,16



Fig. 1. Zweidimensionale Fourier-Analyse (Konturenkarte) des Kristallgitters von Diaspor in Projektion auf (001). Der Projektionsausschnitt entspricht der Fläche a — b des Elementarkörpers. Die gestrichelten Verbindungsgeraden heben ein verzerrtes Sauerstoffionenoktaeder hervor und entsprechen seinen Kanten. Zwischen den Ionen I und II ist Wasserstoffbindung wahrscheinlich. Der Abstand der einzelnen Höhenlinien beträgt 10 Einheiten, was einem Unterschied in der Elektronendichte von $0,935 \text{ Elektronen}/\text{\AA}^3$ entspricht.

im ersten Teil dieser Arbeit (a. a. O.) bestimmten Parametern Strukturfaktoren berechnet. Die mit diesen Vorzeichen versehenen experimentell bestimmten Strukturfaktoren dienten dann für die Fourier-Analyse. Eine Berechnung theoretischer Strukturfaktoren mit den Parametern der Fourier-Analyse (s. Tab. I und II) führte zu den gleichen Vorzeichen.

Eine Umrechnung der Fourier-Projektion auf höhere Rechentemperatur, um Abbrucheffekte zu vermeiden¹⁾, wurde nicht vorgenommen, da die Konturenkarte nur zur Bestimmung der Parameter dienen sollte und keine weitergehenden Schlüsse für die Elektronendichteverteilung gezogen werden sollten. Trotzdem ist deutlich zu erkennen, daß zwischen den einzelnen *Al* und *O* keine nennenswerte Elektronendichte vorhanden ist, was als weiterer Beweis des Aufbaues des Diaspors als Ionenkristall gelten kann.

Die Parameter sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, die durch sukzessive Näherung erhalten wurden (Tab. III).

Tabelle III. Parameter für Diaspor.

	Erhalten durch sukz. Näherung		Auf Grund der Fourier-Analyse
	$u - 0,044$		$u - 0,048$
<i>Al</i>	$v + 0,146$	<i>Al</i>	$v + 0,146$
	$z + 0,25$		$z (+ 0,25)$
	$u_1 + 0,29$		$u_1 + 0,287$
<i>O</i> ₁	$v_1 - 0,20$	<i>O</i> ₁	$v_1 - 0,199$
	$z_1 + 0,25$		$z_1 (+ 0,25)$
	$u_2 - 0,21$		$u_2 - 0,198$
<i>O</i> ₂	$v_2 - 0,052$	<i>O</i> ₂	$v_2 - 0,056$
	$z_2 + 0,25$		$z_2 (+ 0,25)$

Nur bei dem Parameter u_2 ist eine etwas größere Abweichung festzustellen, die jedoch auch hier nur 1% vom Werte, der durch sukzessive Näherung erhalten wurde, abweicht.

Betrachten wir die einzelnen Atomabstände in der Elementarzelle, so interessiert uns vor allem der Abstand I—II (Fig. 1). Er ist, wie im ersten Teil dieser Arbeit auseinandergesetzt wurde, für eine eventuelle Wasserstoffbindung verantwortlich. Mit den durch Fourier-Analyse gefundenen

1) R. Brüll, H. G. Grimm, C. Hermann und Cl. Peters, Ann. Physik **34** (1939) 393—445.

Parametern ergibt er sich zu 2,65 Å, was auch weiterhin die Annahme einer mittelstarken Wasserstoffbindung wahrscheinlich macht.

Auch für die Verzerrung der Sauerstoffionenoktaeder ergeben sich die schon im ersten Teil dieser Arbeit mitgeteilten Folgerungen.

Es sei mir gestattet, zum Schluß Herrn Prof. Dr. J. Böhm für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Deutschen Karlsuniversität in Prag.

Eingegangen am 9. Mai 1941.

Die Verwendung des räumlichen reziproken Gitters zur Translations- und Raumgruppenbestimmung.

Von M. Straumanis, Riga.

Einleitung.

Die Bestimmung der Raumgruppe eines kristallinen Stoffes erfolgt auf Grund der Statistik der ausgelöschten und vorhandenen Röntgeninterferenzen des entsprechenden Stoffes. Diese Arbeit ist mit der Herstellung mehrerer Röntgenaufnahmen verbunden, ist ziemlich langwierig und führt nicht immer zu eindeutigen Resultaten. Es soll nun hier gezeigt werden, wie man mit geringstem Aufwand an Arbeit, Zeit und Material möglichst sicher zum Ziel gelangen kann. Der kürzeste Weg führt über das reziproke Gitter. Da aus Pulveraufnahmen ein solches Gitter nur mit Schwierigkeiten und in vielen Fällen überhaupt nicht konstruiert werden kann, so beziehen sich die weiter unten folgenden Betrachtungen nur auf die Drehkristallmethode. Daraus folgt, daß man bei Strukturuntersuchungen größtes Gewicht auf die Herstellung von Kriställchen angemessener Größe legen muß und vor keinen experimentellen Schwierigkeiten zurückschrecken darf.

Der weiter unten beschriebene Weg ist nicht neu, denn er ist schon 1935 von Buerger vorgezeichnet worden¹⁾. Zur Feststellung der Raumgruppe werden von den einzelnen Schichtlinien Röntgengoniometeraufnahmen (nach Weissenberg) hergestellt, um dann, da diese Aufnahmen verzerrte reziproke Gitter darstellen, aus den Anordnungen der Interferenzen unmittelbar auf die Translations- und Raumgruppe zu schließen. Dieses Verfahren ist aber nicht besonders übersichtlich, da es schwer fällt, die einzelnen Röntgengoniometeraufnahmen, so wie sie sind, zu vergleichen. Außerdem fordert das viel Zeit und Filmmaterial. Der Verfasser hält es deshalb für viel vorteilhafter, nicht direkt die Aufnahmen zur Bestimmung der Raumgruppe auszuwerten, sondern zuerst aus den Aufnahmen Ebenen des reziproken Gitters zu zeichnen, diese zum

1) M. J. Buerger, The Application of Plane Groups to the Interpretation of Weissenberg Photographs. Z. Kristallogr. 91 (1935) 255; 88 (1934) 356; auch P. P. Ewald, Z. Kristallogr. 56 (1921) 139.

räumlichen reziproken Gitter zusammenzufügen und aus den erhaltenen Punktsystemen die mögliche Raumgruppe (-gruppen) abzuleiten. Dazu sind aber durchaus nicht immer Goniometeraufnahmen notwendig, sondern man kommt meistens mit Drehkristallaufnahmen aus.

Eine bequeme und schnelle Methode zum Konstruieren von reziproken Gittern aus Goniometer- und Drehkristallaufnahmen ist hierzu aber notwendig.

Die Konstruktion von räumlichen reziproken Gittern.

Das zweckentsprechende graphische Verfahren zur Auswertung von Äquatoraufnahmen (Goniometer- und Schichtlinien-) ist schon früher vom Verfasser so eingehend beschrieben worden, daß es sich erübrigt, die Beschreibung hier nochmals zu wiederholen¹⁾.

Dagegen ist die Konstruktion von reziproken Ebenen aus höheren Schichtlinien in der erwähnten Arbeit nicht gestreift worden. Da nun ein

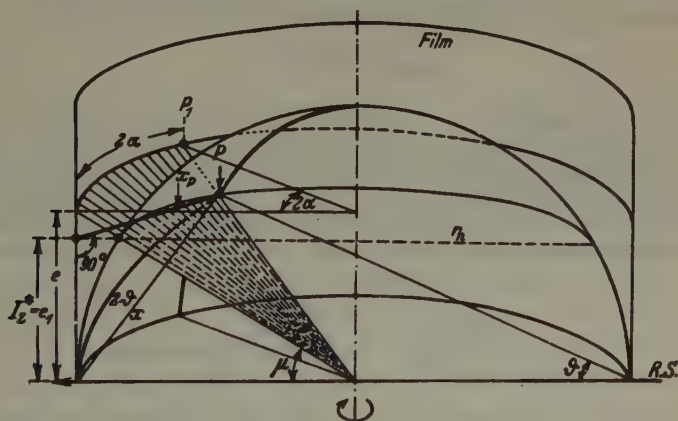


Fig. 1. Strahlengang bei der Ausbildung von Schichtlinien. Ableitung der Projektion x_p aus den Winkeln 2α und μ . Der Kristall befindet sich im Zentrum der kugelförmigen Kamera.

so bequemes Konstruieren auch der höheren Ebenen meines Wissens noch nicht beschrieben worden ist, so soll hier die Erweiterung des Verfahrens bis zur Konstruktion des vollständigen räumlichen reziproken Gitters unter der Verwendung der in der erwähnten Abhandlung gewählten Bezeichnungen in aller Kürze gegeben werden. Zur Verdeutlichung der Vermessung

1) M. Straumanis, A. Jeviš, Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Berlin, J. Springer, 1940, S. 72—90.

der höheren Schichtlinien seien hier, in Fig. 1 die geometrischen Verhältnisse bei der Darstellung der Interferenzen auf der Reflexionskugel und auf dem Film einer Schichtlinienkamera gegeben. Vermessen werden auf dem Film die Winkel 4α der Interferenzen, ebenso wie die Winkel 4θ auf dem Äquator der Aufnahmen. Aus 2α müssen nun die Abstände x (vom Ausgangspunkte O des Primärstrahles bis zum Interferenzpunkte P) berechnet werden, die somit dem Vektor \mathbf{h} entsprechen. Diese räumlichen Vektoren können aber auf den Schnittebenen des reziproken Gitters nicht dargestellt werden, zur Abbildung kommen jedoch nur deren Projektionen. Statt x kommt auf den Ebenen x_p zur Abbildung (Fig. 1). Die Berechnung des Abstandes x_p gestaltet sich somit folgendermaßen: aus den vermessenen Interferenzen der höheren Schichtlinien wird 2α berechnet, daraus findet man θ , da μ ebenfalls aus dem Schichtlinienabstände e des Filmes gefunden werden kann:

$$\cos 2\theta = \cos \mu \cdot \cos 2\alpha^1). \quad (1)$$

Der Abstand $x_{[hkl]}$ bis zur Interferenz ist dann:

$$x_{[hkl]} = 2r \sin \theta, \quad (2)$$

1) Gewöhnlich wird statt 2α nur α geschrieben. Die obige Schreibweise scheint aber richtiger zu sein, da bei einem Schichtlinienwinkel $\mu = 0$ 2α in 2θ übergeht. Zum rechnerischen Gebrauch ist die Formel (1) sehr unbequem. Viel schneller und bequemer kann 2α graphisch gefunden werden, wenn man sich des folgenden Diagramms (Fig. 2) bedient. Es sind dort Schnitte der Schichtlinien mit

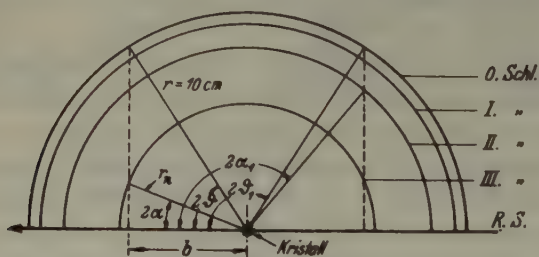


Fig. 2. Nomogramm zum Auffinden der Winkel 2θ aus den gemessenen 2α .

der Reflexionskugel projektiv dargestellt. Die Radien r_n der konzentrischen Kreise werden nach (4) berechnet. Der Gebrauch des Nomogramms ist aus Fig. 2 ohne weiteres klar. Für die Richtigkeit des Verfahrens bürgt der Umstand, daß an Hand der Fig. 2 die Formel (1) abgeleitet werden kann: $b/r = \cos 2\theta$, $b/r_n = \cos 2\alpha$; $\frac{\cos 2\theta}{\cos 2\alpha} = \frac{r_n}{r}$, woraus man unter Berücksichtigung von (4) ganz allgemein erhält — $\cos 2\theta = \cos 2\alpha \cdot \cos \mu$.

da P auf einem Großkreise liegt. Es ist dieselbe Formel, wenn x auf dem Äquator läge. Für die Projektion x_p erhält man weiter:

$$x_p = r \sqrt{4 \sin^2 \vartheta - \sin^2 \mu}, \quad (3)$$

wobei ϑ nach (1) und μ aus $e/r = \operatorname{tg} \mu$ berechnet wird. Die Endpunkte der erhaltenen x_p lassen sich dann unmittelbar zu einer reziproken Gitterebene ordnen.

Wie ersichtlich, ist die Berechnung von x_p aus den vermessenen 2α und μ ziemlich kompliziert. Die Rechnung läßt sich aber wie im Falle der Äquatorschichtlinie durch eine graphische Konstruktion ersetzen, die ebenso einfach ist, wie dort. Die vermessenen 2α -Winkel einer Schichtlinie werden auf den Schnitt durch die Reflexionskugel ebenso wie früher aufgetragen¹⁾. Deren Halbmesser ist jedoch nicht, wie im Falle der Äquatorschichtlinie, gleich r , sondern kleiner:

$$r_n = r \cos \mu_n. \quad (4) \quad (\text{s. Fig. 1})$$

Auch das läßt sich graphisch durchführen, indem man

$$I_z^* = \frac{n \lambda r}{I} \quad (5)$$

aus dem Schichtlinienabstand berechnet und ins Diagramm Fig. 1 einträgt; r_n kann dann unmittelbar gemessen werden. Im Falle des Steinsalzes folgt z. B. $r_1 = 9,62$ cm, für den zweiten Schnitt durch die Reflexionskugel $r_2 = 8,38$ cm. Das Zentrum der Kreise liegt natürlich auf einer Linie, die senkrecht zur Äquatorebene durch den Mittelpunkt der Kugel (den Kristall) geht. Durch Vermessung der ersten Schichtlinie einer Steinsalzaufnahme sind z. B. folgende 2α -Winkel gefunden worden: 22,7, 52,32, 72,48, 90,56, 108,64 und 160,16°. Diese trägt man, wie schon beschrieben, in den Reflexionskreis ($r_1 = 9,62$ cm) ein und sucht die zugehörigen reziproken Gitterpunkte auf, indem man den einen Schenkel des Zirkels ebenso wie früher auf den Anfangspunkt des Systems stellt, den anderen auf die Punkte 1, 2, 3, . . . setzt und Kreise zieht. Das Gitter ist natürlich ganz dasselbe, wie das der Äquatorebene. Wie aus Fig. 3 ersichtlich, kommt man auch hier zu einem regelmäßigen Punktsystem, wobei die reellen Punkte um $a_z^* a_z^* 0$ gegen die der Äquatorebene verschoben sind. Die zweite Ebene des Systems stimmt dagegen vollständig mit der nullten überein.

Zur Bezifferung der reziproken Gitterpunkte sei folgendes bemerkt. Da das Zusammenzählen der Indizes der Achsen zur Feststellung der Indizes der reziproken Punkte auf der Fläche nur dann möglich

1) M. Straumanis und A. Jeviš, a. a. O. 78.

ist, wenn der Schnitt durch den Nullpunkt des Systems geht, so sollen hier folgende Bezeichnungen gewählt werden: der Anfangspunkt der ersten Schichtlinie sei mit $\cdot\cdot 1$, der der zweiten mit $\cdot\cdot 2$ usw. bezeichnet (η -Achse), die vielfachen der reziproken Abschnitte auf der ξ -Achse mit $1\cdot\cdot$, $2\cdot\cdot$, $3\cdot\cdot$ usw., die auf der ζ -Achse mit $\cdot 1\cdot$, $\cdot 2\cdot$, $\cdot 3\cdot$ usw. Durch Zusammenzählen (Nebeneinanderstellen) aller drei Bezeichnungen erhält

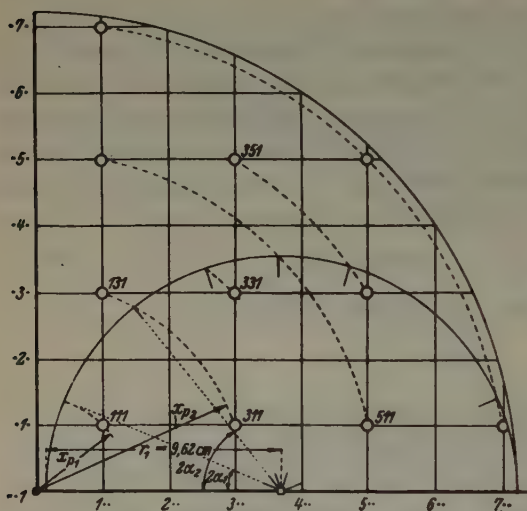


Fig. 3. Konstruktion einer reziproken Ebene einer Steinsalzaufnahme um $[001]$ aus der ersten Schichtlinie. Cu-Strahlung.

Ebenen sich überlagern, erhält man das räumliche reziproke Gitter. Es sind dort alle Reflexe vorhanden, genügende Exposition vorausgesetzt, außer denen, die in Richtung der Rotationsachse liegen. Sind diese von Bedeutung, so muß eine Drehaufnahme um eine andere einfache Richtung zu Hilfe gezogen werden. Im Falle des tetragonalen Kristalls genügen somit höchstens zwei Drehkristallaufnahmen, um den gesamten Komplex der Indizes festzustellen.

Die Methode ist nicht mehr so sicher, wenn die Gitterkonstante etwa 7 \AA übersteigt. Eine Goniometrierung des Äquators ist dann ratsam¹⁾; eine solche der höheren Schichtlinien ist aber vollständig überflüssig, da

1) Die Goniometrierung ist auch dazu notwendig, um die Intensitäten der einzelnen reziproken Gitterpunkte festzustellen.

man dann die reziproken Gitterpunkte innerhalb des Koordinatensystems, wie das deutlich aus Fig. 3 folgt. Ein solches Zusammenzählen ist jedoch nur dann möglich, wenn der Kristall um eine seiner einfachen Achsen $[100]$, $[010]$, $[001]$ rotiert.

Auf ganz dieselbe Weise erhält man die entsprechenden reziproken Ebenen aus der Vermessung der weiteren Schichtlinien. Durch Aufeinanderlegen der erhaltenen Punktebenen, so daß die Anfangspunkte der einzelnen

die höheren Ebenen auf Grund der schon vorhandenen reziproken Äquatorebene mit großer Sicherheit aus Schichtlinienaufnahmen konstruiert werden können. Die Raumgruppenbestimmung vereinfacht sich dadurch erheblich.

Die Translations- und Raumgruppenbestimmung.

Bis jetzt wurden zur Bestimmung der Translationsgruppe noch zusätzliche Aufnahmen gemacht, nämlich durch Rotieren des Kristalls um die Flächen- und Raumdiagonalen. Da nun jede Drehkristallaufnahme eigentlich durch sein Interferenzsystem die betreffende Translations- und Raumgruppe schon charakterisiert, so sind die obenerwähnten Aufnahmen überflüssig, worauf kürzlich Shdanow hingewiesen hat¹⁾. Shdanow schlägt vor, die Translationsgruppe einfach durch genaues Betrachten der Schichtlinien zweiter Art (row lines) zu bestimmen. Nun ist es aber verständlich, daß solch ein visueller Vergleich durchaus nicht so sicher und im Falle größerer Konstanten nur schwierig durchzuführen ist. Deshalb soll hier der exakte Weg über das gezeichnete reziproke Gitter vorgeschlagen werden.

Wie man die Bestimmung durchzuführen hat, ist ja eigentlich aus dem Gesagten schon klar: da jede Raumgruppe nach bestimmten Auslöschungen erkannt wird, so müssen alle Auslöschungen registriert werden. Diese Arbeit läßt sich aber am bequemsten, wie schon gezeigt, graphisch durchführen, indem man die reziproken Ebenen aus jeder Schichtlinie zeichnet. Man erhält ein ganz bestimmtes Punktsystem, ein Muster, das die beste Übersicht über die vorhandenen und ausgelöschten Interferenzen und deren gesetzmäßige Anordnung liefert. Durch Vergleich der erhaltenen räumlichen Gruppen reeller reziproker Punkte mit denen aus den Tabellen konstruierten läßt sich dann die Raumgruppe erkennen. Beim kubischen System genügt hierzu meistens eine einzige Drehkristallaufnahme. Natürlich ist vorher die Kenntnis der Kristallklasse notwendig. Es ist also das alte Verfahren, nur erlaubt es bequem alle Schichtlinien der Aufnahme auszunutzen, was bis jetzt nur durch größere Rechnungen erreicht werden konnte. Eine Kennzeichnung der Raumgruppen nach ihren reziproken Gittern erweist sich aber als notwendig.

Es müssen aber durchaus nicht alle Schichtlinien vermessen und daraus die Ebenen des reziproken Gitters gezeichnet werden, sondern nur so viele, bis die reziproke Periode festgestellt ist, d. h. bis man auf eine Ebene stößt, die ebenso aufgebaut ist, wie eine der vorhergehenden.

1) H. S. Shdanow, Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse (in russischer Sprache). 1940, S. 194.

Damit ist das räumliche reziproke Gitter vollständig bekannt, alle Auslöschungen bestimmt. Erst die genaue Kenntnis der reziproken Periode führt zu einer bestimmten Raumgruppe. In der Regel genügen hierzu 2–5 Schichtlinien (den Äquator mitgezählt). Meistens wird man mit gewöhnlichen Drehkristallkameras auskommen; ist die Zahl der Schichtlinien zu gering, so kann man Kegelkameras¹⁾ oder auch kürzere Strahlungen benutzen, oder eine andere Drehrichtung mit längerem I wählen.

Das Gesagte soll an einigen Beispielen näher besprochen werden. Zeigt das reziproke Gitter das Vorhandensein aller Interferenzen (in diesem Fall sind auf den Drehaufnahmen die Schichtlinien zweiter Art besonders ausgeprägt), so ist die einfach primitive Translationsgruppe vorhanden, da das reziproke Gitter eines einfachen Gitters ebenfalls einfach ist und Aufnahmen um andere Richtungen werden überflüssig. Zugleich ist damit auch die erste Gruppe einer jeden Kristallklasse bestimmt (keine Auslöschungen).

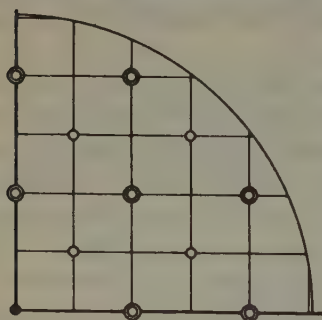


Fig. 4. Reziprokes Gitter eines flächenzentrierten Kristalls.

⊙ = in der Zeichenebene,

○ = oberhalb oder unterhalb dieser (Ebenen ungerader Zahl).

kann (s. Fig. 4). Hier ist nur die Vermessung dreier Schichtlinien notwendig, denn das reziproke Gitter zeigt, daß schon die zweite Schichtebene mit dem Äquator zusammenfällt. Damit ist die reziproke Periode festgestellt und alle Interferenzen des untersuchten Kristalls sind bekannt.

Die Dichte und Anordnung der Punkte im reziproken Gitter hängt somit von der Strukturamplitude, diese aber von der Basis des Gitters

Ist die Kristallklasse bekannt, so ist auch die Raumgruppe eindeutig festgestellt. Sind manche ausgelöschte Punkte vorhanden, so kann immerhin die Translationsgruppe noch primitiv sein; auch hier wird zugleich mit der Raumgruppe die Translationsgruppe aus den Tabellen abgelesen.

Liegt ein flächenzentriertes Gitter vor (I'_c), wie beim NaCl , in dem nur Interferenzen mit ungemischten Indizes vorhanden sind, so erhält man bekanntlich ein innenzentriertes reziprokes Gitter, auf dessen Vorhandensein man aus einer einzigen Aufnahme und Konstruktion der entsprechenden Schichtebenen schließen

1) Der Konstruktion H. Seemann, Freiburg i. Br. Es treten aber nach dieser Art von Aufnahmen nur sehr wenige Schichtlinien hinzu (bei kleiner Gitterkonstante).

des Kristalls ab, worauf sich auch das Erkennen der Raumgruppe nach dem reziproken Gitter gründet. Da nun bei komplizierteren Gittern eine Reihe von Gitterpunkten ausgelöscht ist, so schreibt Ewald den reellen Punkten ein gewisses Gewicht zu, deren Stellung und Dichte durch die Gewichtsfunktion bestimmt wird¹⁾. Statt die einzelnen Ebenen des reziproken Gitters aus den Auslöschungen der Tabellen zu konstruieren, kann somit die Ewaldsche Gewichtsfunktion direkt benutzt werden. Es wird dabei natürlich vorausgesetzt, daß der Kristall um eine seiner Hauptachsen gedreht wird. Einer jeden Raumgruppe entspricht eine bestimmte, etwas anders aussehende Gewichtsfunktion des reziproken Gitters.

Liefert ein Kristall ein reziprokes Gitter, in dem noch mehrere Interferenzen ausgelöscht sind, als beim flächenzentrierten, so kann es noch immer flächenzentriert sein, gehört aber zu einer anderen Raumgruppe. Es sei hier beispielsweise die Raumgruppe O_h^6 betrachtet, von der gesagt ist, daß alle Interferenzen ausgelöscht sind, wenn $(h+k)$, $(k+l)$ oder $(h+l)$ ungerade, und ferner (hhl) , wenn irgendein Index ungerade. Das erhaltene räumliche Punktsystem ist in Abb. 5 in willkürlichem Maßstabe,

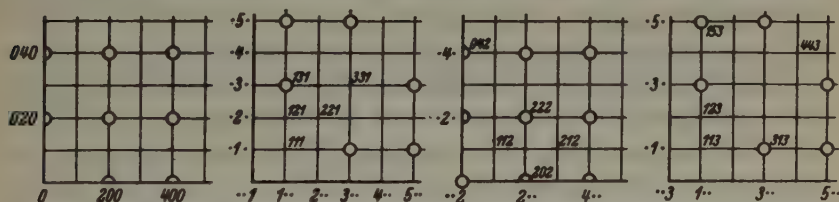


Fig. 5. Reziprokes Gitter der Raumgruppe O_h^6 , Translationsgruppe Γ_c' , dargestellt durch Ebenen (0-, 1-, 2- und 3-te Schichtlinie).

auf 4 Schichtebenen verteilt, dargestellt. Man sieht und man kann sich überzeugen, daß die zweite Schichtebene schon die Wiederholung des Äquators darstellt. Dieses Gitter unterscheidet sich somit von dem rein flächenzentrierten (z. B. O_h^5) nur dadurch, daß noch zusätzlich die Interferenzen (hhl) ausgelöscht sind, wenn einer der Indices ungerade ist. Die reziproke Periode läßt sich in diesem Fall durch 2 Ebenen des reziproken Gitters angeben. Durch die Fig. 5 ist somit die Statistik der Auslöschungen der Raumgruppe O_h^6 vollständig gegeben. Findet man also das reziproke Gitter eines Kristalls der Kristallklasse O_h mit der Fig. 5 vollständig übereinstimmend, so ist damit die Raumgruppe O_h^6 auch festgestellt. Natürlich

1) P. P. Ewald, Z. Kristallogr. 56 (1921) 139; Handb. d. Physik XXIII/2 (1933) 264.

wird man, um nach Möglichkeit sicher zu sein, die üblichen Vorsichtsmaßregeln beachten und in Zweifelsfällen noch manche zusätzlichen Aufnahmen unternehmen.

Fig. 5 stellt somit die Verhältnisse der vorhandenen Interferenzen einer Raumgruppe dar, die sehr leicht überblickt werden können und deshalb nach Meinung des Verfassers zur Auswahl der Raumgruppe nützlicher sein könnten als die üblichen Auslöschungstabellen. Man hätte also die 230 Raumgruppen in Form von Ebenen ihrer reziproken Gitter nach dem Vorbild der Fig. 4 oder 5 darzustellen, um bequem mit den experimentell erhaltenen reziproken Gitter eines Kristalls vergleichen zu können. Der von den Tabellen eingenommene Raum würde sich dabei nicht als sehr groß erweisen, da viele Raumgruppen verschiedener Kristallklassen und -systeme dasselbe schematische reziproke Gitter besitzen. So würden z. B. dem einfachen reziproken Gitter (keine Auslöschungen) alle ersten Gruppen aller Kristallsysteme entsprechen; dem reinen raumzentrierten reziproken Gitter — alle allseitig flächenzentrierten, nicht nur des kubischen (T^2 , T_h^3 , T_d^3 , O^3 , O_h^5), sondern auch des rhombischen (C_{2v}^{18} , V^7 , D_{2h}^{23}), des tetragonalen Systems (z. B. V_d^9) usw. Die schematische Zeichnung der reziproken Ebenen wäre dabei dieselbe, nach Art der Fig. 4, d. h. ohne das rhombische oder tetragonale Element hervorzuheben.

Die Bestimmung einer Raumgruppe würde sich demnach folgendermaßen vollziehen: Es werden auf Grund der Drehaufnahme so viele reziproke Ebenen gezeichnet, bis die reziproke Periode gefunden worden ist. Die erhaltenen Punktsysteme der einzelnen Ebenen werden jetzt mit den theoretisch berechneten und graphisch dargestellten Ebenen (an Stelle der Auslöschungstabellen) verglichen. Wird Übereinstimmung gefunden, so gehört der untersuchte Kristall zu einer der Raumgruppen, die in der Tabelle der reziproken Ebenen neben dem Diagramm angegeben sind und dasselbe schematische reziproke Gitter besitzen. Ist jetzt aus kristallographischen und physikalischen Messungen die Kristallklasse bekannt, so ist damit auch die endgültige Raumgruppe bestimmt. Wird eine Zwischenstellung gefunden, so ist die wahrscheinlichste Gruppe durch Diskussion herauszusuchen.

Diese Art der Raumgruppenbestimmung würde also nach vorhandenen (reellen) reziproken Punkten, die man experimentell tatsächlich erhält, erfolgen und nicht nach den noch feststellbaren ausgelöschten. Man würde dadurch sehr an Übersicht und Sicherheit gewinnen.

Die Durchführung der Bestimmung erfordert dabei eine minimale Anzahl wenn auch gut belichteter Drehkristallaufnahmen. Im Falle kubischer Kristalle wird man meistens mit einer, bei tetragonalen und hexa-

gonalen mit 1—2¹⁾ und bei rhombischen Kristallen mit 2—3 auskommen. Liegen Gitterkonstanten über etwa 7 Å vor, so ist, wie schon gesagt, in manchen Fällen die Goniometrierung des Äquators notwendig.

Verfährt man nach der hier angegebenen Methode, so kommt man in kürzester Zeit zu einer einzigen möglichen Raumgruppe.

Zusammenfassung.

Da eine jede Raumgruppe eines Kristallsystems durch eine etwa^s anders aussehende Gewichtsfunktion nach Ewald charakterisiert wird, so gehört jeder Raumgruppe auch eine etwas anders aussehende reziproke Periode an, was an der verschiedenen Verteilung reeller reziproker Punkte auf den Ebenen des räumlichen reziproken Gitters erkannt werden kann.

Durch Vergleich der experimentell erhaltenen reziproken Periode mit der theoretischen kann die Raumgruppe des untersuchten Kristalls bestimmt werden.

Es wird eine bequeme graphische Methode zum Zeichnen von räumlichen reziproken Gittern aus Drehkristallaufnahmen angegeben. 1—3 Aufnahmen, je nach dem Kristallsystem, sind bei orthogonalen Systemen hierzu notwendig.

Riga, Anorganisches und Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Eingegangen am 7. Februar 1941.

1) Die beiden Gitterkonstanten können auch aus einer einzigen Drehaufnahme berechnet werden.

Die Struktur des Silberchlorats $AgClO_3$.

Von St. v. Náray-Szabó und J. Pócsa, Budapest.

Es gibt in der Literatur zwei Arbeiten, die sich eingehender mit der Struktur des Silberchlorats befassen. L. Harang (1) nimmt ditetragonal-holoedrische Symmetrie an und schließt auf Grund von Drehkristallaufnahmen auf die Raumgruppe $D_{4h}^{17} — C 4/m$. Die Lagen der Silber- und Chlorionen werden von ihm auch angegeben und einige Intensitätsberechnungen mitgeteilt. W. Zachariasen (2), der außer Drehkristall- und Oszillationsaufnahmen auch Laue-Diagramme und Pulveraufnahmen gemacht hat, hält die Raumgruppe $D_{2d}^{11} — I \bar{4} 2 m$ für wahrscheinlich; die Struktur wird von ihm nicht bestimmt.

Da die Struktur nur unvollkommen bekannt war (die Lage der O-Atome war gar nicht bestimmt) führten wir neue Messungen aus. Gute Kristalle wurden nach der Reaktion



aus den etwa 90° warmen, zusammengeegossenen, konzentrierten Lösungen der berechneten Salzmengen erhalten. Das weniger lösliche Silberchlorat scheidet in der Form von kleinen Blättchen und Nadeln aus; solche dienten bei der endgültigen Kristallisation als Keime. Das rohe Salz wurde ausgewaschen und öfters umkristallisiert und schließlich die gereinigte Lösung bei Zimmertemperatur langsam verdunstet. Nach längerer Zeit bildeten sich neben vielen kleinen auch vorzügliche, große Kristalle, deren Flächenwinkel ausgemessen wurden ($\frac{c}{a}$ nach Marignac (3) gleich 0,9325):

Flächen- winkel	Kristall 1	Kristall 2	Berechnet mit $\frac{c}{a} = 0,932$
001/101	43° 03'	43° 14'	42° 59'
110/101	59° 52'	—	61° 11'
00 $\bar{1}$ /2 $\bar{1}\bar{1}$	—	64° 41'	64° 18'
001/ $\bar{1}$ 21	—	64° 16'	64° 18'
001/322	55° 05'	—	55° 13'
100/2 $\bar{1}\bar{1}$	36° 30'	—	35° 54'
100/311	25° 28'	—	26° 03'
110/211	30° 28'	30° 41'	31° 00'
$\bar{1}$ 01/2 $\bar{1}$ 1	29° 24'	30° 03'	29° 43'
2 $\bar{1}\bar{1}$ / $\bar{2}$ 21	—	82° 41'	83° 29'
2 $\bar{1}\bar{1}$ /932	—	59° 19'	58° 09'

Ein Symmetriezentrum ist nur in C_{4h} vorhanden. Zur Entscheidung haben wir die Substanz auf ihr piezoelektrisches Verhalten untersucht. Mittels einer Apparatur nach Giebe und Scheibe, modifiziert von Green-

wood (4) konnte man beweisen, daß Silberchlorat nicht piezoelektrisch ist. Die Apparatur zeigte die Piezoelektrizität von Quarz, Zucker usw. sehr deutlich. Damit bleibt die Klasse C_{4h} als einzige Möglichkeit übrig.

Zur weiteren Untersuchung haben wir Oszillationsaufnahmen mit $Mo K\alpha$ -Strahlung gemacht (15° Oszillation) und diese nach der Methode von Bernal (5) indiziert. Weiterhin wurden die Reflexionsintensitäten der Reihen (100), (001), (110) und (211) an natür-

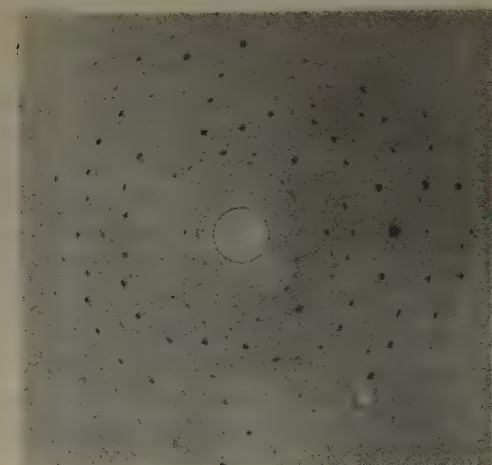


Fig. 4. Laue-Aufnahmen auf (100) von $AgClO_3$.
Man sieht eine horizontale Symmetrieebene.

lichen bzw. geschliffenen Flächen (etwa $0,5\text{--}0,8\text{ cm}^2$) mittels eines Ionisationsspektrometers mit engem Spalt gemessen. Die Winkelablesung war auf $\frac{1}{2}$ Bogeminute genau. Die gemessenen und berechneten Intensitäten sind in Tabelle I, die an den Oszillationsaufnahmen geschätzten mit den zugehörigen berechneten Intensitäten in Tabelle II zusammengestellt.

Aus Spektrometermessungen erhielten wir $a = 8,486\text{ \AA}$ und $c = 7,894\text{ \AA}$. Harang erhielt $a = 8,49$ und $c = 7,91\text{ \AA}$, Zachariasen $a = 8,475$ und $c = 7,90\text{ \AA}$. Das Verhältnis c/a ergibt sich aus unseren Messungen zu $0,930$. Die Dichte der Kristalle wurde mittels der Schwebemethode in Benzol + Kohlenstofftetrabromid bei 20° bestimmt und ergab sich zu $4,37$. Daher ist die Zahl der Moleküle in der Zelle

$$Z = \frac{d \cdot V}{M \cdot 1,671 \cdot 10^{-23}} = \frac{4,37 \cdot 568,46}{191,33 \cdot 1,671 \cdot 10^{-23}} = 7,77 \sim 8$$

(V = Volum der Zelle, M = Molekulargewicht, d = Dichte).

Aus den Reflexionen der Oszillationsaufnahmen sehen wir, daß nur Indices mit $(h + k + l) = 2n$ auftreten, daher muß das Gitter raum-

Tabelle I.

hkl	$\sin \theta$	$\varrho \cdot 10^6$	$F_{\text{gem.}}$	$F_{\text{ber.}}$	hkl	$\sin \theta$	$\varrho \cdot 10^6$	$F_{\text{gem.}}$	$F_{\text{ber.}}$
200	.116	91,5	174	+ 178	550	.412	0,43	34	+ 17
400	.232	142,0	312	+ 268	660	.492	8,14	117	+ 121
600	.349	10,8	112	+ 136	770	.576	0,22	22	+ 22
800	.464	12,2	137	+ 146	880	.657	0,73	44	+ 83
10.0.0	.583	3,16	92	+ 90	101	.086	klein*		— 21
12.0.0	.699	1,83	72	+ 66	202	.172	72,0	248*	— 360
002	.127	69,0	153	+ 145	303	.259	5,19	68	+ 67
004	.253	76,4	240	+ 279	404	.343	25,3	165	+ 178
006	.382	2,54	55	— 56	505	.432	2,52	59	— 25
008	.507	2,90	72	+ 108	606	.517	4,20	86	— 93
0.0.10	.636	0,57	34	+ 22	707	.603	0,51	33	+ 35
0.0.12	.762	0,49	30	+ 23	211	.145	31,2	115	— 86
110	.082	0,31	9*	+ 23	422	.290	39,1	187	— 248
220	.165	59,4	168*	+ 370	633	.434	7,85	106	+ 70
330	.246	0,76	23	+ 37	844	.562	1,0	53	+ 92
440	.329	24,3	157	+ 191					

Tabelle II.

hkl	$\sin \theta$	$F_{\text{ber.}}$	$\Theta F^2 \cdot 10^{-2}$	Int _{gesch.}	hkl	$\sin \theta$	$F_{\text{ber.}}$	$\Theta F^2 \cdot 10^{-2}$	Int _{gesch.}
110	.082	+ 23	99	—	332	.277	+ 33	52	—
101	.086	— 21	79	—	204	.279	+ 146	1 000	10
211	.145	— 86	700	10	323	.283	+ 66	200	5
121	.145	— 8	6	1—2	233	.283	+ 54	134	4
112	.157	+ 22	42	3	422	.290	— 248	2 760	16
220	.165	+ 370	11 300	20	242	.290	— 245	2 700	16
202	.172	— 355	9 950	20	431	.297	— 68	204	5—6
310	.184	— 78	435	7	341	.297	— 44	85	5
130	.184	+ 30	65	5	510	.297	+ 41	74	7
301	.186	— 41	121	6	150	.297	— 15	9	1
103	.198	+ 34	79	5	501	.299	+ 22	21	—
222	.205	— 187	2 350	12	224	.303	+ 239	2 450	20
321	.219	— 23	33	0	413	.307	+ 71	210	7
231	.219	+ 47	136	4—5	143	.307	+ 26	27	0
312	.220	+ 1	0.06	0	314	.314	— 19	15	1—2
132	.220	— 20	24	1—2	134	.314	— 48	91	4—5
213	.231	+ 88	455	9	521	.320	— 26	27	0
123	.231	+ 61	220	7—8	251	.320	— 45	81	5
330	.246	+ 37	74	4	512	.322	+ 13	7	1
411	.248	+ 26	36	3	162	.322	+ 8	2	0
141	.248	+ 8	3	0	105	.323	— 69	190	6
303	.259	+ 60	184	5—6	440	.329	+ 191	1 440	12
420	.261	+ 212	2 290	16	404	.343	+ 176	1 150	10
240	.261	+ 216	2 460	16	215	.344	— 82	247	6—7
402	.265	— 190	1 810	12	125	.344	— 68	172	—
114	.266	— 20	20	—	433	.348	+ 9	3	0

(Fortsetzung von Tabelle II.)

hkl	$\sin \theta$	$F_{\text{ber.}}$	$\Theta F^2 \cdot 10^{-2}$	$\text{Int}_{\text{gesch.}}$	hkl	$\sin \theta$	$F_{\text{ber.}}$	$\Theta F^2 \cdot 10^{-2}$	$\text{Int}_{\text{gesch.}}$
343	.348	+ 33	39	4	505	.432	— 21	12	—
503	.348	+ 66	156	5	435	.432	— 77	166	6—7
442	.352	— 89	285	8	345	.432	— 71	142	6—7
334	.355	+ 1	0.04	—	730	.434	+ 20	11	—
611	.359	— 31	33	1	370	.434	— 16	7	—
161	.359	— 25	22	1	633	.434	+ 70	137	6
532	.362	— 16	9	4	363	.434	+ 19	10	0
352	.362	— 1	0.03	—	642	.438	— 130	472	8
424	.363	+ 99	345	6—7	462	.438	— 132	478	8
244	.363	+ 99	345	6—7	406	.477	— 73	144	—
305	.363	— 72	180	—	525	.447	— 66	117	5—6
523	.366	— 5	0.8	—	256	.447	— 81	176	5—6
253	.366	+ 15	8	—	624	.447	+ 130	457	8
620	.367	+ 176	1 050	10	264	.447	+ 131	463	8
260	.367	+ 178	1 080	10	703	.449	+ 7	2	—
602	.372	— 148	750	10	651	.458	— 30	23	2
541	.377	— 1	0.03	—	561	.458	— 4	0.5	0
451	.377	+ 19	12	—	723	.464	+ 46	55	3
325	.380	— 50	80	—	741	.474	0	0	0
235	.380	— 32	35	—	471	.474	+ 34	29	2
622	.389	— 104	338	8	615	.476	— 57	73	4
262	.389	— 103	330	8	165	.476	— 25	17	0
543	.389	+ 43	59	3—4	820	.480	+ 101	255	8
453	.389	+ 66	139	4—5	714	.483	— 40	40	3
514	.390	— 15	7	1—2	174	.483	+ 7	1	0
154	.390	— 10	3	0	802	.483	— 115	330	8
206	.398	— 161	805	—	644	.490	+ 88	194	7
613	.402	+ 17	9	0	660	.492	+ 121	355	8
163	.402	+ 53	84	4	822	.496	— 102	260	7
710	.412	— 34	35	3	831	.502	— 21	11	1—2
170	.412	— 18	10	0	365	.503	— 37	33	4
550	.412	+ 17	10	2	662	.510	— 84	168	6
701	.413	— 40	46	—	374	.512	— 29	19	2
444	.416	+ 167	810	9	840	.516	+ 113	294	7
640	.419	+ 119	410	8	626	.530	— 65	92	4
460	.419	+ 120	418	8	725	.530	— 34	25	3
316	.424	+ 11	3	—	383	.532	+ 15	5	0
136	.424	+ 34	35	—	833	.532	+ 30	20	3
534	.424	+ 14	6	0	842	.535	— 82	148	6
354	.424	+ 28	23	2	844	.562	+ 92	169	6
721	.428	— 5	0.7	—	853	.564	+ 42	35	3
271	.428	+ 20	11	—	763	.567	+ 14	4	1
604	.431	+ 101	275	5—6	745	.567	— 31	19	1
552	.431	+ 20	11	—	860	.582	+ 93	173	6
712	.431	— 27	20	—	835	.588	— 45	40	3
172	.431	+ 29	22	—	862	.596	— 80	120	5—6

zentriert sein. Harang hat auch Drehkristallaufnahmen um die Körperdiagonale $[111]$ gemacht; die Schichtlinienbeziehung ergibt hier die Hälfte der berechneten Diagonale $\sqrt{2a^2 + c^2}$, was ebenfalls die Raumzentrierung bestätigt. — Weiterhin fehlen alle $(h k 0)$, wenn $(h + k) \neq 2n$ und $(0 0 l)$, wenn $l \neq 2n$. Daraus ergibt sich die Raumgruppe $C_{4h}^5 - I 4/m$. Diese Raumgruppe enthält Spiegelebenen $(001)_{0, \frac{1}{2}}$ und Gleitspiegelebenen mit $\left(\frac{a}{2} + \frac{a}{2}\right)$ in $(001)_{\frac{1}{4}, \frac{3}{4}}$, weiterhin vierzählige Drehachsen $[001]_{00, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$, vierzählige Schraubenachsen $[001]_{0, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 0}$, zweizählige Schraubenachsen $[001]_{\frac{1}{4}, \frac{3}{4}}$, $[001]_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$, und $[001]_{\frac{3}{4}, \frac{1}{4}}$; endlich Symmetriezentren, die den weiter unten aufgezählten Punktlagen (a), (b), (c), (d) und (f) entsprechen. Die Punktlagen der Raumgruppe $C_{4h}^5 - I 4/m$ sind die folgenden:

$$(0\ 0\ 0; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) +$$

$$2: (a)\ 000. (b)\ 0\ 0\ \frac{1}{2}.$$

$$4: (c)\ 0\ \frac{1}{2}\ 0; \frac{1}{2}\ 0\ 0. (d)\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}. (e)\ 0\ 0\ z; 0\ 0\ \bar{z}.$$

$$8: (f)\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}; \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}; \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}; \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}.$$

$$(g)\ 0\ \frac{1}{2}\ z; 0\ \frac{1}{2}\ \bar{z}; \frac{1}{2}\ 0\ z; \frac{1}{2}\ 0\ \bar{z}.$$

$$(h)\ x\ y\ 0; \bar{x}\ \bar{y}\ 0; \bar{y}\ x\ 0; y\ \bar{x}\ 0.$$

$$16: (i)\ x\ y\ z; \bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z}; x\ y\ \bar{z}; \bar{x}\ \bar{y}\ z; \bar{y}\ x\ z; y\ \bar{x}\ z; \bar{y}\ x\ \bar{z}; y\ \bar{x}\ \bar{z}.$$

Die Intensitäten mehrerer Serien wurden an Kristallen von der Kantenlänge 7—8 mm gemessen und die F -Werte unter Annahme der absoluten Reflexionsfähigkeit für Steinsalz und $Mo\ K\alpha$ -Strahlung $= 98 \cdot 10^{-6}$ durch Vergleich mit der Reflexion (400) von Steinsalz nach der bekannten Formel

$$\varrho = A \Theta F^2$$

berechnet, wo

$$A = \frac{e^4 \lambda^3}{4 \mu m^2 c^4 V^2} \text{ und } \Theta = \frac{1 + \cos 2\vartheta}{\sin 2\vartheta}.$$

Es bedeuten e die Ladung, m die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, μ den linearen Absorptionskoeffizienten des $AgClO_3$ -Kristalls, welcher nach den Internationalen Tabellen (5) zu $\mu = 85,8$ berechnet wurde, λ die Wellenlänge der angewandten $Mo\ K\alpha$ -Strahlung, V den Inhalt der Zelle und ϑ den Glanzwinkel.

Der Strukturfaktor der Raumgruppe ist

$$16 \cos^2 2\pi \frac{h+k+l}{4} \cos \pi [(h-k)x + (h+k)y] \\ \times \cos \pi [(h+k)x - (h-k)y] \cos 2\pi lz;$$

da aber nur Reflexionen mit $h + k + l = 2n$ auftreten, können wir ihn vereinfachen zu

$$8 [\cos 2\pi (h x + k y) + \cos 2\pi (h y - k x)] \cos 2\pi lz.$$

Man sieht sogleich aus diesem Ausdruck, daß die Intensitäten der Reflexionen $(h\ k\ l)$ und $(k\ h\ l)$ im allgemeinen nicht gleich sein werden, dagegen ist die Intensität von $(k\ h\ l)$ gleich der Intensität von $(\bar{h}\ k\ l)$. Für die speziellen Positionen (a), (b), (c), (d), (f) und (g) sind die Intensitäten von $(h\ k\ l)$ und $(k\ h\ l)$ gleich. An Oszillationsaufnahmen wird ein Unterschied zwischen den Intensitäten von $(h\ k\ l)$ und $(k\ h\ l)$ dann auftreten, wenn nicht alle Ionen in den genannten speziellen Positionen liegen. In der Tat sehen wir an Oszillationsaufnahmen um $[100]$ sehr deutlich, daß die Intensit

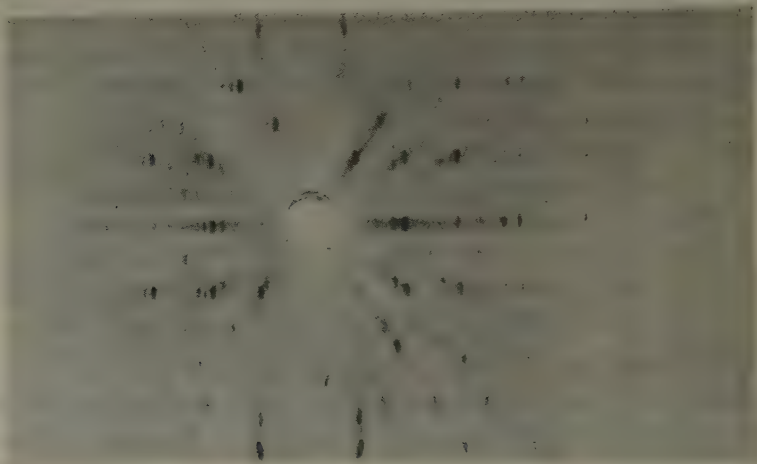


Fig. 5. Oszillationsaufnahme von einem AgClO_3 -Kristall um 100. Die Reflexionsintensitäten der entsprechenden Reflexionen $(\bar{h}\ k\ l)$ und $(h\ k\ l)$ sind nicht gleich.

in gewissen Fällen verschieden sind, z. B. in Fig. 5 (211) und $(\bar{2}11)$, die beiden innersten Reflexionen auf den Schichtlinien $h = 2$ bzw. $h = -2$. Das ist also eine Bestätigung der Raumgruppe und ein Beweis dafür, daß die Ionen nicht nur in den aufgezählten speziellen Positionen liegen.

Bei der Bestimmung der Struktur haben wir die Konfiguration des Chloratoms aus der Struktur des Kaliumchlorats (6) übernommen. Das zentrale Ion Cl^{5+} ist von drei Sauerstoffionen umgeben; letztere sind um $2,38\text{ \AA}$ voneinander entfernt und das Cl^{5+} liegt um $0,48\text{ \AA}$ über der Fläche der O^{2-} -Ionen. Dieses Radikal hat eine dreizählige Achse und drei Spiegelebenen. Da die Wärmebewegung bei KClO_3 und AgClO_3 größenordnungsmäßig übereinstimmen dürfte, haben wir für O^{2-} und Cl^{5+} die Werte von Zachariasen (6) benutzt. Für Ag^+ haben wir dagegen die Werte der Internationalen Tabellen in demselben Maße reduziert, als dies

Zachariasen für K^+ in $KClO_3$ tat. Unsere F -Werte waren also die folgenden:

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	0	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,60
F_{Ag^+}	44,5	41,6	37,7	34,0	30,1	26,3	20,9	17,8	15,6	13,9	11,7
$F_{Cl^{5+}}$	11,8	11,3	10,7	9,8	8,7	7,5	6,2	5,3	4,6	4,1	3,3
$F_{O^{2-}}$	9,3	7,8	5,7	4,0	2,8	2,2	1,6	1,2	0,8	0,6	0,3

Die Herleitung der Struktur wird durch die Symmetrieeigenschaften der ClO_3 -Gruppe erleichtert. Die acht Chlorionen können nicht in Symmetriezentren liegen, daher kommen schon die Positionen (a), (b), (c), (d) und (f) für sie nicht in Frage. Ebenso wenig können sie aber in (g) sein, auf der vierzähligen Achse, da ClO_3 keine solche Achse besitzt. Somit bleibt nur die Position (h) übrig, die Cl -Ionen liegen demzufolge in den Spiegelebenen. Eines der Sauerstoffionen muß ebenfalls in der Spiegelfläche liegen, während die beiden anderen diese Ebene berühren. Mit den oben angegebenen Ionenabständen können wir nun die Beiträge der ClO_3 -Gruppen zu den F -Werten der Serie (001) berechnen:

F	002	004	006	008	0.0.10	0.0.12
8 Cl^{5+}	+ 88	+ 70	+ 45	+ 30	+ 24	+ 9
8 O^{2-}	+ 52	+ 22	+ 10	+ 4	+ 3	—
16 O_{II}^{2-}	— 35	— 35	+ 17	+ 1	— 7	—
F_{ClO_3}	+ 105	+ 57	+ 72	+ 35	+ 20	+ 9

Nun können wir die geometrischen Möglichkeiten der Placierung der Silberionen diskutieren. Man kann diese 8 Ag^+ -Ionen folgendermaßen verteilen:

1. Auf eine achtzählige Position (f), (g) oder (h). Wären die Ag -Ionen in (f), so würden sich die folgenden F -Werte ergeben:

	002	004	006	008	0.0.10	0.0.12
F_{00l}	— 211	+ 296	— 80	+ 146	— 67	+ 65
$F_{gem.}$	153	240	55	72	34	30

Mit Ausnahme von (004) sind also die gemessenen Werte viel kleiner, als die berechneten. Außerdem müssen die Sauerstoffionen von den vierzähligen Achsen wenigstens um 2,38 Å entfernt liegen. Die Ag -Ionen in (f) wären aber dann allzu nahe zu den die Spiegelflächen berührenden O -Ionen, wie man durch einfache geometrische Rechnung sehen kann. Die Position (g) ist deswegen unmöglich, weil dann auf eine vierzählige Achse vier Ag -Ionen kämen. Ihr Durchmesser ist 2,26 Å, daher hätten vier solche Ionen keinen Platz auf der vierzähligen Achse, deren Länge 7,91 Å ausmacht. Würden wir endlich die Ag -Ionen auf die Spiegelflächen in (h) setzen, wäre ihr Beitrag zu allen Ordnungen von (0 0 l) maximal und sollte in diesem Fall $F_{002} = + 421$, $F_{006} = + 264$ sein, wogegen nur $F_{002} = 153$ und $F_{006} = 55$

gemessen wurden. Die Silberionen können also in keiner achtzähligen Position liegen.

2. Zwei vierzählige Positionen: (c) + (d), (c) + (e), (d) + (e), (e) + (e). Von diesen kann man (c) + (d) und (e) + (e) aus dem gleichen Grund wie (g) ausschließen, da dann wieder vier *Ag*-Ionen auf eine vierzählige Achse kämen. Die Anordnung (c) + (e) würde zu hohe *F*-Werte für (002) und (006) liefern, selbst wenn man für (e) den günstigsten Parameterwert $z = 0,250$ wählt (es wären $F_{002} = +263$ und $F_{006} = +148$). Dagegen ist die Anordnung (d) + (e) möglich.

3. Eine vierzählige und zwei zweizählige Positionen: (a) + (b) + (c), (a) + (b) + (d), (a) + (b) + (e). Bei (a) + (b) + (e) würden wieder alle *Ag*-Ionen auf die *c*-Achse kommen; (a) + (b) + (c) ergibt allzu hohe Werte für alle Ordnungen von (0 0 *l*), ebenso wie (h), und die Anordnung (a) + (b) + (d) gäbe für (008) und (0.0.12) zu hohe Intensitäten.

Somit haben wir alle Anordnungen mit Ausnahme von (d) + (e) ausgeschlossen und müssen nun den Parameter *z* für die *Ag*-Ionen in (e) bestimmen. Die beste Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten *F*-Werten wird mit $z = 0,277$ erreicht.

Nach der Festlegung der Silberionen bleiben noch immer unendlich viele Möglichkeiten für die *ClO*₃-Gruppen übrig. Hier können wir wieder geometrische Betrachtungen zu Hilfe ziehen. Da der minimale Abstand von *Ag*⁺ und *O*²⁻ $1,13 + 1,32 = 2,45$ Å ist, können Sauerstoffionen nicht innerhalb der Kugeln von 2,45 Å Radius liegen, die um die Silberionen geschrieben sind. Andere Kugeln mit dem Radius 1,32 Å um die Symmetriezentren kann man auch für die Sauerstoffionen ausschließen. Auf diese Weise bleibt nur ein kleiner Raum für die 16 *O*²⁻ mit $z = 0,152$ übrig und nun kann man die *ClO*₃-Gruppen noch um etwa 60° drehen. Die endgültige Bestimmung geschieht mit Hilfe der *F*-Werte von (*h* 0 0) und (*h* *h* 0).

Zuletzt erhielten wir die folgenden Lagen:

4 <i>Ag</i> in	0 $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$;		
4 <i>Ag</i> in	0	0	0,277;
8 <i>Cl</i> in	0,215	0,235	0;
16 <i>O</i> _I in	0,120	0,250	0,152;
8 <i>O</i> _{II} in	0,340	0,350	0.

Wie man aus Tabelle I sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten befriedigend. Nur bei kleinen Glanzwinkeln ist es vorgekommen, daß nicht das ganze Strahlenbündel auf die Kristallfläche fiel und daher zu kleine Intensitäten gefunden wurden; diese sind in der Tabelle mit einem Stern bezeichnet (z. B. 220, 202 usw.). Alle

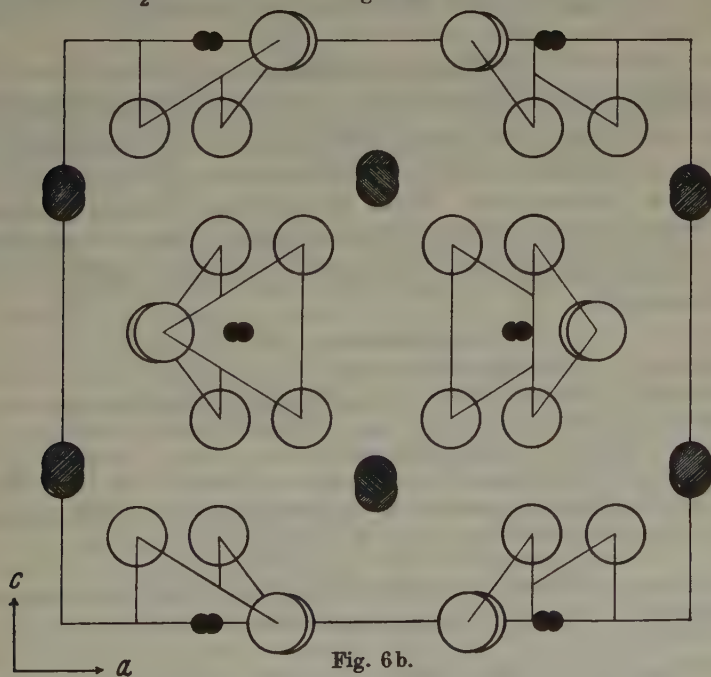
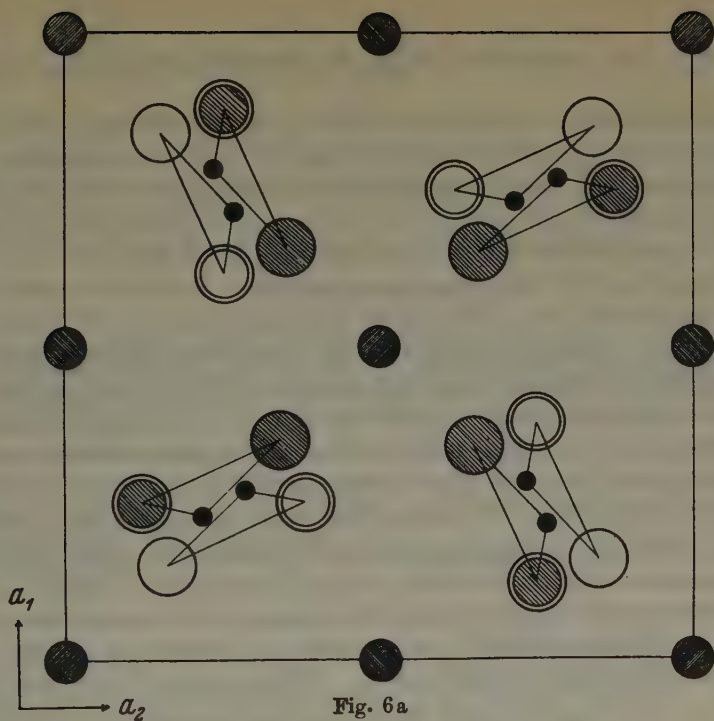


Fig. 6 a und 6 b. Projektion der Struktur von AgClO_3 auf die (001)- bzw. (100)-Fläche. Schwarze Punkte: Cl^{5-} -Ionen; mittelgroße schraffierte Kreise: Ag^+ -Ionen; große Kreise: O^{2-} -Ionen.

Reflexionsintensitäten bis $\sin \vartheta/\lambda = 0,600$ wurden berechnet und in Tabelle II mit den geschätzten Intensitäten der Oszillationsaufnahmen verglichen. Besonders charakteristisch ist der Unterschied zwischen den Intensitäten von $(h'kl)$ und (khl) , z. B. (211) und (121); (321) und (231) usw.

Die gefundene Struktur ist in Fig. 6a auf die (100)-Fläche und in Fig. 6b auf die (001)-Fläche projiziert dargestellt. Es gibt in diesem neuen Strukturtyp zwei Arten Silberionen: Ag_I werden von vier O^{2-} -Ionen bispheoidal in gleichem Abstand von 2,47 Å umgeben; dagegen haben die Ag_{II} -Ionen acht Nachbarn, vier im Abstand 2,52 und vier im Abstand 2,55 Å. Die Koordinationsfigur ist hier ein verzerrtes Polyeder. Die Abstände stimmen gut mit dem gebräuchlichen Ionendurchmesser überein; bei der Achterkoordination finden wir erwartungsgemäß einen größeren Abstand. Die nicht zur gleichen ClO_3 -Gruppe gehörenden Sauerstoffionen sind 2,70 bzw. 2,75 und 2,90 Å voneinander entfernt. Die Paulingsche elektrostatische Valenzregel ist ziemlich gut erfüllt, da auf ein Sauerstoffion 1,918 bzw. 2,041 elektrostatische Valenzen kommen. Der Abstand $Cl-O$ beträgt 1,46 Å.

Bekanntlich ist $AgBrO_3$ isomorph mit $AgClO_3$ (Groth, a. a. O.). Harang hat die kristallographischen Angaben röntgenographisch überprüft und findet $a = 8,59$ bzw. $c = 8,08$ Å für die letztere Verbindung, mit 8 Molekeln in der Zelle.

Zusammenfassung.

$AgClO_3$ kristallisiert in der Klasse C_{4h} , wie dies durch Laue-Aufnahmen und piezoelektrische Untersuchung bestätigt wurde. Die Raumgruppe ist $C_{4h}^6 - I 4/m$, die Kante der Zelle $a = 7,486$ Å und $c = 7,89$ Å; es sind 8 Molekeln in der Zelle enthalten. Die 8 Ag -Ionen sind auf zwei vierzählige Lagen (d) und (e) verteilt; die ClO_3 -Radikale liegen mit dem Cl^{5+} und einem O^{2-} -Ion auf den Spiegeflächen. Parameter s. im Text. $AgBrO_3$ ist mit $AgClO_3$ isomorph.

Literatur.

1. L. Harang, Z. Kristallogr. **66** (1928) 399.
2. W. H. Zachariasen, Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen ABO_3 ; Oslo (1928) 112—113.
3. Groth, Chemische Krystallographie, II. Teil 88 u. f.
4. Greenwood, Z. Kristallogr. **91** (1935) 235.
5. Internationale Tabellen z. Bestimmung von Kristallstrukturen (1935) Bd. I, 162.
6. W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. **71** (1929) 501 und 517.

Budapest, Lehrstuhl für physikalische Chemie der Kgl. Ungarischen Technischen und Wirtschaftswissenschaftlichen Universität.

Eingegangen am 2. Mai 1941.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Die Struktur des Leucits $KAlSi_2O_6$.

Von St. v. Náray-Szabó, Budapest.

Es wurde schon mehrfach darauf hingewiesen, daß Analcim, $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$, Pollucit $CsAlSi_2O_6 \cdot xH_2O$ und Leucit $KAlSi_2O_6$ kristallographisch und chemisch verwandt sind. Analcim und Pollucit sind isotrop, doch zeigt der erste oft optische Anomalien. Die Struktur des Analcims ist durch die Arbeit von W. H. Taylor (1) bekannt, und ich habe gezeigt, daß Pollucit ein ähnliches $Si-Al-O$ -Gerüst besitzt, doch sind die großen Cs-Ionen an anderen Stellen im Gitter untergebracht und nimmt das Wasser keine bestimmten Plätze in Anspruch (2).

Somit erhebt sich die Frage nach der Struktur des Leucits, der schon seit 120 Jahren als ein Schulbeispiel der Pseudosymmetrie bekannt ist. Die sehr verwickelten Verzwillingungen des Leucits wurden durch eine Anzahl von Autoren untersucht; die umfangreiche Literatur kann man z. B. im Handbuch von Hintze (3) finden. Die Kristalle zeigen fast immer nur das Deltoid-Ikositetraeder (211), doch sind sie nicht isotrop, sondern aus doppelbrechenden Lamellen zusammengesetzt. Bei höherer Temperatur und zwar nach der neuesten röntgenographischen Untersuchung von Wyart (4) bei 625° , verschwindet die Anisotropie und der Kristall wird regulär. In einer anderen Arbeit hat Wyart die Zelle und Raumgruppe des Leucits bestimmt (5); er findet tetragonale Symmetrie, $a = 12,95 \text{ \AA}$, $c = 13,74 \text{ \AA}$, und die Raumgruppe soll $C_4^2 - I 4_1$ oder $D_4^{10} - I 4_1 2$ sein. Dagegen fand Bannister (6) rhombische Symmetrie, $a = 12,95 \text{ \AA}$, $b = 13,12 \text{ \AA}$ und $c = 13,74 \text{ \AA}$, ohne Angabe der Raumgruppe.

Es ist interessant, daß man Leucit durch Behandlung mit einer Lösung von $NaCl$ oder Na_2CO_3 in Analcim überführen kann; übrigens enthalten natürliche Leucitkristalle oft mehr oder weniger Natrium, sogar auch Kalzium.

Es liegt die Vermutung nahe, daß das Gitter des Leucits eine Ähnlichkeit mit dem des Analcims besitzt, und auf dieser Grundlage habe ich versucht, die Struktur zu bestimmen. Durch die Gefälligkeit des Herrn Direktor Dr. V. Zsivny erhielt ich aus dem Magyar Nemzeti Múzeum (Ungarisches Nationalmuseum) gute Leucitkristalle aus dem Albano-Gebirge (Italien) von einigen Millimeter Größe. Es wurden (100)-Flächen auf einen Kristall aufgeschliffen und Oscillationsaufnahmen von 15° um 100 von dieser Fläche angefertigt. Die Aufnahmen habe ich nach dem graphischen Verfahren von Bernal indiziert. Zugleich habe ich auch eine Pulveraufnahme mit einer Kamera von $114,6 \text{ mm}$ effektivem Filmdurchmesser benutzt. In beiden Fällen wurde $CuK\alpha$ -Strahlung angewandt.

Wegen der Zwillingsbildung ist es nicht ganz einfach, die Aufnahmen zu indizieren. Wie die älteren Autoren und auch Wyart gezeigt haben, verwachsen die Individuen niederer Symmetrie derart, daß ihre c -Achsen drei aufeinander senkrechte Stellungen einnehmen. Schwenken wir also den

Kristall um die Würfelkante, so erscheinen Schichtlinien um [100] und um [001], da es im Kristall Individuen gibt, deren c -Achse parallel mit [100] ist, und, da die Länge der a - und c -Kanten nur um etwa 6% abweicht, kann man die Verlängerung der Reflexionen nur an höheren Schichtlinien mit Gewißheit feststellen. Die Glanzwinkel sind zwar nicht genau dieselben,

Tabelle I.
Reflexionen von Leucit an Oscillationsaufnahmen ($CuK\alpha$).

hkl	$\sin \vartheta$	Int.	hkl	$\sin \vartheta$	Int.	hkl	$\sin \vartheta$	Int.
101	.081	0	226	.374	2	716	.535	3
200	118	0	541	383	2	824	536	2—3
112	139	5	622	390	2	518	538	5
211	143	5	631	401	4	842	541	2—3
202	163	2	444	402	7—8	912	546	2—3
220	167	2	534	411	2	921	547	2—3
222	201	0	543	414	3	815	552	5
213	213	4	217	412	5	903	558	5—6
312	218	4	604	419	5	851	561	3
321	220	4	426	426	3	1,1,10	563	4
004	223	16	640	427	4	608	570	6
400	237	20	633	431	3	707	569	3
330	244	2	712	433	5	844	574	5
114	238	0	721	434	5	806	579	7
411	250	2	642	441	3	914	580	4
204	252	10	008	445	3	10,0,0	592	5
402	261	10	703	447	5	860	592	3
420	265	10	615	455	3	10,1,1	597	8
323	271	9	723	462	9	10,0,2	602	3
332	275	9	732	464	8	10,2,0	603	3
422	287	1	800	473	7	934	604	3
314	291	4	714	474	5	718	611	7
413	296	3	741	480	4	10,2,2	614	3
431	301	4	811	480	4	619	617	3
501	301	1—2	802	486	7	10,4,0	637	4
512	322	2	820	488	8	10,3,3	640	1—2
521	323	3	507	489	3	10,2,4	643	3
404	325	8	822	500	3	10,1,5	657	3
305	330	3	660	502	2	11,1,2	663	3
440	335	8	734	503	3	11,0,3	672	2—3
433	340	3	743	505	3	10,0,6	679	3
503	340	3	813	505	2—3	11,2,3	682	2
206	354	5	831	509	2—3	11,3,4	710	4
600	355	0	725	513	4	12,0,0	710	3
523	360	3	752	521	4	12,1,1	715	2—3
532	363	3—4	804	523	6	12,2,2	728	3
611	364	3	833	532	2	12,2,4	753	4
620	374	5	309	532	5	14,1,1	828	5

aber der Unterschied ist klein. So findet man neben (233) auch (332) usw. In vielen Fällen habe ich solche Paare einzeln nachzuweisen vermocht. Außerdem erscheint noch auf den Filmen ein System von Reflexionen, das den Faseraufnahmen ähnlich ist. Diese stammen von Zwillingslamellen, die nur mit einer Achse parallel liegen, obzwar nicht ganz genau, da sie zu Bogen ausgezogen sind, die auf eine Richtungsstreuung von einigen Graden hinweisen. Es gibt keinen Unterschied zwischen Aufnahmen, die von derselben Fläche um zwei senkrechte Achsen gemacht wurden. Die starken Reflexionen (400) und (004) treten immer nebeneinander auf. In der nebenstehenden Tabelle I sind die gefundenen Reflexionen mit ihren geschätzten Intensitäten zusammengestellt. Die Tabelle II enthält die an einer Pulveraufnahme gefundenen

Tabelle II. Pulveraufnahme von Leucit ($CuK\alpha$).

$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	hkl	$I_{\text{gesch.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	hkl	$I_{\text{gesch.}}$
0.0203	.0206	211	8	.1711	.1714	543	1
.0264	.0264	202	1	.1748	.1746	701	2
.0316	.0314	102	0.5		.1756	604	
.0454	.0454	213	3	.1820	.1816	426	4
.0501	.0496	004	8		.1820	640	
.0557	.0560	400	10		.1835	307	
.0605	.0594	303	0.5	.1860	.1874	712	2
.0696	.0700	420	3	.1984	.1984	008	1—2
.0746	.0754	332	4—5	.2042	.2026	516	2
.0855	.0846	314	2		.2070	615	
.0916	.0906	431	4	.2125	.2114	417	2—3
		501			.2124	208	
.0969	.0950	215	1	.2221	.2240	800	1
.1060	.1056	404	2	.2355	.2350	635	1
.1116	1090	305	1		.2364	802	
	.1120	440			.2380	820	
.1298	.1294	523	0.5	.2510	.2504	822	2—3
	.1314	532			.2520	660	
.1393	.1384	602	1		.2526	734	0,5
	.1400	620		.2699	.2684	428	
.1468	.1466	316	1		.2714	752	1—2
.1531	.1524	622	1	.2829	.2826	309	
.1618	.1606	631	1		.2834	833	
	.1616	444					

Reflexionen und ihre Intensitäten. Man sieht aus beiden Tabellen, daß nur Reflexionen mit $(h+k+l)$ gerade vorhanden sind; es liegt also ein innen-zentriertes Gitter vor. Weiterhin fehlen $(hk0)$, wenn h und k nicht beide gerade sind, und $(00l)$ tritt nur mit $l = 4n$ auf. An der Pulveraufnahme kann man die Unterschiede im Glanzwinkel von $(hk0)$ und $(h0k)$ genauer bestimmen.

Auf Grund der gefundenen Auslöschungen ergibt sich $C_{4h}^6 - I 4_1/a$, also eine Untergruppe von $D_{4h}^{20} - I/4 acd$, die als die eigentliche Raumgruppe der

pseudokubischen Gitter von Analcim und Pollucit anzusehen ist (2). Wyart konnte wahrscheinlich ($hk0$) und ($h0k$) nicht sicher unterscheiden, und darum gibt er die oben erwähnten Raumgruppen an, die kein Symmetriezentrum haben. Das ist aber nicht richtig, weil unsere piezoelektrische Untersuchung mittels einer Apparatur von Greenwood (7) für Leucit einen negativen Effekt ergab. Die Kristallklasse kann also weder C_4 , noch D_4 sein.

Werden nun die Intensitäten der entsprechenden Reflexionen des Analcims, Pollucits und Leucits miteinander verglichen, so erhalten wir Tabelle III.

Tabelle III. Vergleich der entsprechenden Reflexionsintensitäten von Analcim, Pollucit und Leucit.

hkl	Analcim	Pollucit	Leucit	hkl	Analcim	Pollucit	Leucit
211	5—6	4	5	732	4	12	8
220	4	3	2	615	4	4	3
321	1	12	4	800	2—3	20	7
400	10	> 20	20	741	3	4	4
303	*	*	2	811	*	*	4
411	*	*	2	820	3	4	8
420	0	3	10	507	*	*	3
332	6	15	9	822	2	1—2	3
422	3	2	1	660	3	3—4	2
431	3	4—5	4	743	—	1	3
501	*	*	1—2	831	3	3—4	2—3
521	3	5	3	833	*	*	2
305	*	*	3	309	*	*	5
440	4	20	8	804	0	15	6
532	2	6	3—4	761	1	6	3
611	3	4	3	842	2	2	2—3
620	1—2	3	5	921	2	2	2—3
622	*	*	2	844	1—2	9	5
541	< 1	1—2	2	860	3	4	3
631	1	6	4	10,0,0	*	*	3
444	< 1	12	7—8	10,1,1	4	9	8
543	< 1	1	3	10,2,0	1—2	1—2	3
640	4	4—5	4	10,2,2	*	*	3
633	3—4	12	3	10,4,0	1—2	2	4
721	1—2	8	5	10,3,3	3—4	8	2
552	0	6	—	12,0,0	1	7	3
642	< 1	1—2	2	14,1,1	2—3	7	5
703	*	*	5				

Die mit einem Stern bezeichneten Reflexionen können bei Analcim und Pollucit wegen der Raumgruppe nicht auftreten.

Zwischen den Reflexionsintensitäten des Analcims und des Pollucits gibt es dann erhebliche Unterschiede, wenn der Anteil der Cäsiumionen beträchtlich ist. So sind z. B. 321, 332, 440 usw. bei Pollucit viel stärker als bei Analcim. Das wird dadurch verursacht, daß das *Si-Al-O*-Gerüst in beiden Gittern dasselbe

ist, die Alkaliionen aber andere Stellen einnehmen und das Streuvermögen des Cäsiums viel größer ist als das des Natriums. Vergleichen wir nun die Reflexionsintensitäten des Leucits mit denjenigen des Analcims und Pollucits. Wir sehen aus der Tabelle III, daß überall, wo die Reflexionen des Pollucits stärker sind, Leucit ebenfalls eine größere Reflexionsintensität aufweist, der Unterschied jedoch geringer ist. So hat (321) bei Analcim die Intensität 1, bei Pollucit 12 und bei Leucit 3; die Intensitäten von (332) sind in derselben Reihenfolge 6, 15, 10; diejenigen von (440) 4, 20, 8 usw. Nur einige wenige Reflexionen, wie (420), (620), (820) machen eine Ausnahme, was durch die Verschiedenheit der Raumgruppen bedingt sein kann. Darum können auch einige Reflexionen bei Leucit erscheinen, die durch die Raumgruppe des Analcims und Pollucits verboten sind, wie (303), (501); diese sind aber alle schwach. Es ist noch wichtig, daß diese Indicespermutationen, die in der kubischen Raumgruppe O_h^{10} dieselbe Intensität ergeben, bei Leucit auch gleiche oder fast gleiche Intensität zeigen; so ist die Intensität von (123), (132) und (231) 3; die von (402) und (420) 10 usw. Es fehlen bei Leucit (200), (600) und (10.0.0), obzwar die Raumgruppe diese Reflexionen erlaubt; das Gitter ist also auch in dieser Hinsicht pseudokubisch.

Alle diese Tatsachen können dadurch erklärt werden, daß die Struktur des Leucits eine etwas deformierte Pollucitstruktur ist. Auch die Ursache dieser Deformation steht klar. Im *Si-Al-O*-Gerüst des Pollucits sind die Cs-Ionen in den größten Lücken placierte; ihr Radius beträgt bei 8-er Koordination 1,73 Å, im Pollucit ist bei 12-er Koordination der Abstand $Cs-O$ 3,50 Å. Diese großen Alkaliionen hätten keinen genügenden Raum an den Stellen, wo im Analcim die Natriumionen Platz nehmen. Aber auch die Kaliumionen sind viel größer, als die Natriumionen und da der minimale Abstand $K-O$ 2,7 Å beträgt, müssen sie die Stellen der Cs-Ionen besetzen. Diese Lücken sind aber für die K-Ionen etwas zu groß; daher deformiert sich das Gitter, indem die *a*-Achse sich verringert (von 13,74 Å beim Analcim und Pollucit auf 13,01 Å), die *c*-Achse bleibt dagegen praktisch unverändert, ihre Länge beträgt bei Leucit 13,82 Å. — Die Bestimmung der einzelnen Koordinaten würde so viel Rechenarbeit erfordern, daß ich das auf einen späteren Zeitpunkt verschieben muß.

Herrn Dr. K. Sasvári danke ich für Hilfe bei den Aufnahmen.

Zusammenfassung.

Auf Grund von Oscillations- und Pulveraufnahmen wird bewiesen, daß Leucit $KAlSi_2O_6$ eine deformierte Pollucitstruktur hat. Die Raumgruppe ist $C_{4h}^6 - I 4_1/a$; Piezoelektrizität ist nicht vorhanden; $a = 13,01 \text{ Å}$, $c = 13,82 \text{ Å}$, $Z = 16$. Das *Si-Al-O*-Gerüst ist dasselbe, als in Analcim und Pollucit; die K-Ionen nehmen dieselben Positionen ein wie Cs in Pollucit. Da sie aber kleiner sind, deformiert sich das Gitter, indem die *a*-Kante von 13,74 Å auf 13,01 Å verringert wird; die *c*-Kante bleibt praktisch gleich wie im Pollucit. Der Vergleich der Reflexionsintensitäten von Analcim, Pollucit und Leucit bestätigen diese Struktur.

Bemerkung. Nach Abschluß dieser Arbeit ist mir eine spätere Mitteilung von Wyart bekanntgeworden (Bull. Soc. Franc. Min. **61** (1938), 231), in der er aus Auslöschungen ebenfalls auf die Raumgruppe $C_{4h}^a - I 4_1/a$ schließt, ohne Angabe der beobachteten Reflexionen.

Literatur.

1. W. H. Taylor, Z. Kristallogr. **74** (1930) 1.
2. St. v. Náráay-Szabó, Z. Kristallogr. A **99** (1938) 277.
3. Hintze, Handb. d. Mineralogie, Bd. 2 (1897) 1296 ff.
4. Wyart, C. R. Acad. Sci. Paris **205** (1937) 1077.
5. Wyart, C. R. Acad. Sci. Paris **203** (1936) 938.
6. Bannister, Min. Mag. **2** (1931) 469.
8. Greenwood, Z. Kristallogr. A **91** (1935) 235.

Budapest, Lehrstuhl für physikalische Chemie der Kgl. Ung. Technischen und Wirtschaftswissenschaftlichen Universität.

Eingegangen am 2. Mai 1941.

Einige Besonderheiten von Weißenberg-Aufnahmen höherer Schichtlinien.

Von F. Halla, Wien.

Bei der normalen Weißenberg-Aufnahme (Primärstrahl $\odot \perp$ Drehachse \S) liegen die beiden Reflexpunkte, welche der Reflexion einer Netzebene (mit der Normalen n) bei inversen Azimuten ($\pm \varphi$)¹⁾ der Drehung von n um \S entsprechen, auf derselben Schräglinie²⁾, die auch die Reflexion sämtlicher übrigen Wellenlängen des kontinuierlichen Spektrums enthält und daher auch den geometrischen Ort der Punkte darstellt, nach denen sichtbares Licht bei normaler »optischer« Reflexion von der spiegelnd gedachten Netzebene geworfen würde. Den Glanzwinkel der optischen Reflexion bezeichnen wir mit α zum Unterschied vom Braggschen Glanzwinkel für eine bestimmte (monochromatische) Wellenlänge λ .

Bei der Pseudo-Äquatoraufnahme³⁾ ist die Kurve der optischen Reflexion nicht mehr mit der Verbindungslinie von Reflex und Gegenreflex identisch. Deren Schnitt mit der Diagramm-Mittellinie MM' (Schnittlinie des Nullmeridians (\S, \odot) mit dem Filmzylinder) kann nicht mehr mit dem Reflex der Wellenlänge $\lambda = 0$ des kontinuierlichen Spektrums zusammen-

1) Bezeichnungen wie bei Halla-Mark, »Leitfaden für die röntgenographische Untersuchung«, Leipzig 1937 bei J. A. Barth, S. 91.

2) A. a. O., S. 122.

3) A. a. O., S. 123.

fallen. Dies folgt schon aus einer einfachen Überlegung (Fig. 1): Ist $\varrho_s = \angle (\mathfrak{S}, \mathfrak{C}) > 90 - \varrho$, so schneidet eine durch O gehende Ebene $\perp \mathfrak{C}$ den

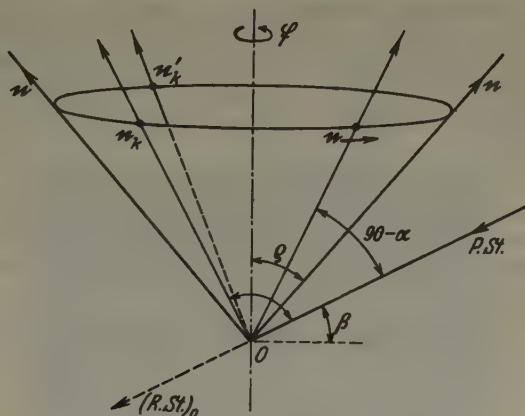


Fig. 1

Kegel aller Lagen von n in zwei Erzeugenden n_k und n'_k , deren Azimute sich nicht mehr genau um 180° voneinander unterscheiden wie bei der Äquator-Aufnahme. Erst nach einer vollen Umdrehung wiederholen sich dieselben Verhältnisse. Dagegen kehrt der Bragg-Reflex schon nach genau 180° wieder, weil bei der Pseudo-Äquatoraufnahme definitionsgemäß $\varrho_R = \varrho_s$ ist. Die Reflexe der übrigen kontinuierlichen Wellenlängen verlaufen daher zwischen 0° und 180° anders als zwischen 180° und 360° , die Kurve der optischen Reflexion ist gegenüber der Schräglinie deformiert.

Rechnerisch folgt dies, indem man (Fig. 2) $90 - \alpha$ aus den beiden sphärischen Dreiecken $\mathfrak{R}\mathfrak{S}n$ und $n\mathfrak{S}\mathfrak{C}$ mittels des cos-Satzes ausdrückt und die Schichtlinien-Beziehung¹⁾ hinzu nimmt. Man erhält so:

$$(1) \quad \cos \varrho_s = \sin 2\varrho \cdot \sin \varrho_R \cdot \cos \sigma + \cos 2\varrho \cdot \cos \varrho_R$$

und eine analoge Beziehung (2) für φ (an Stelle von σ), in der aber die Indizes R und S vertauscht sind.

$$(3) \quad \varphi_R = \varphi + \sigma$$

1) A. a. O., S. 99 Gleichung (92), in der θ durch α ersetzt wurde.

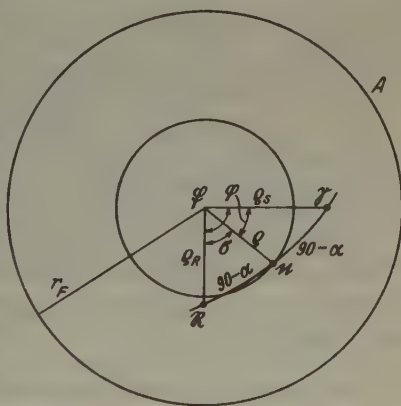


Fig. 2.

läßt sich so als eine (keineswegs lineare) Funktion von φ (und der vorgegebenen Parameter ϱ und ϱ_s) darstellen. ϱ_R ist als Funktion von φ durch (2) gegeben. $\cos \varrho_R$ explizit anzuschreiben hat hier keinen Zweck.

Für die Pseudoäquatoraufnahme gilt beim Bragg'schen Glanzwinkel $\varrho = \sigma$ und daher $\varphi_R = 2\varphi$. Bei stillstehendem Film ist die zylindrische Koordinate z des Reflexionspunktes R (vom Äquator der Drehkristall-Aufnahme gemessen) für $\varphi = 0: z_0 = r \operatorname{ctg} (\varrho_R)_0^{1)}$; der Vorschub des Filmwagens beträgt während der Drehung $\varphi: \eta = a \varphi$. Bei einer Drehung um $\pm \varphi$ ist dem-

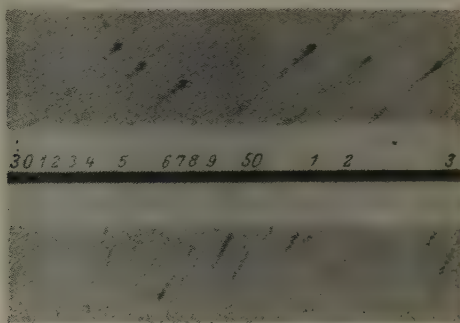


Fig. 3.

nach $z_+ = z_0 + \eta$ und $z_- = z_0 - \eta$; für einen gesamten Azimutunterschied 2φ beträgt $z_+ - z_- = 2\eta = 2a \cdot \varphi$, die Proportionalität hinsichtlich φ ist gewahrt und damit auch die Bedingung dafür, daß die Verbindung von Reflex und Gegenreflex eine Schräglinie darstellt.

Die an die Bragg'sche Reflexion anschließenden kurzwelligen Anteile des Primärstrahls schwärzen die Kurve der optischen Reflexion aus und geben die für die Pseudo-Äquatoraufnahmen (wie überhaupt für Aufnahmen von Schichtlinien höherer Ordnung als 0) charakteristischen divergenten »Schwänzchen« (vgl. Fig. 3), die in Zweifelsfällen zur Unterscheidung gegenüber den Äquatoraufnahmen dienen können.

Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule.
Röntgenabteilung.

Eingegangen am 23. August 1941.

1) r ist der Filmradius.

Bücherbesprechungen.

W. Eitel, **Physikalische Chemie der Silikate**. Zweite völlig neubearbeitete Auflage. Mit 653 Abbildungen im Text. Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1941. VII, 826 S. Brosch. 54,—, geb. 56,70 RM.

Als vor zehn Jahren die 1. Auflage des Buches von W. Eitel erschien, wurde es von allen Fachleuten stürmisch begrüßt. Behandelte das Buch doch ein Gebiet der Chemie, das in Deutschland im Vergleich zu manchen anderen Ländern viel zu wenig gepflegt worden war. Vor zehn Jahren befand sich die Silikatchemie als Forschungsgebiet noch ziemlich im Anfangsstadium. Seit jener Zeit hat sich jedoch die physikalische Chemie der Silikate in so stürmischer Weise weiterentwickelt, daß das grundlegende Werk von W. Eitel den jetzigen Stand unseres Wissens auf diesem Gebiet schon längst nicht mehr ausreichend wiedergab. So werden fraglos alle, die in Forschung oder Technik mit Silikaten zu tun haben, dem Verfasser W. Eitel unendlich dankbar sein, daß er in mühevoller Arbeit sein Werk durch völlige Neubearbeitung auf den jetzigen Stand der Entwicklung der Silikatforschung gebracht hat. Daß ihm dies, obgleich die Weltliteratur über Silikatforschung bereits einen kaum übersehbaren Umfang angenommen hat, in bester Weise gelungen ist, wird fraglos jeder Fachmann auf diesem Gebiet gern anerkennen.

Der Aufbau des Buches hat sich bei der Neubearbeitung mit gutem Recht erheblich geändert. Die in der 1. Auflage mitenthaltenen einführenden Abschnitte über kristallographische und mineralogische Methoden und ebenso über die Gleichgewichtslehre sind in der 2. Auflage fortgelassen worden, bzw. nur in sehr verkürzter Form enthalten. Dafür finden wir nunmehr eine ausführlichere Besprechung der Kristallchemie der Silikate.

Der Aufbau des umfangreichen Werks ist in kurzen Zügen folgender.

Nach einer kurzen Besprechung der Geochemie des Siliziums und der Silikate folgt ein umfangreicher Abschnitt über die »Zustände der Silikate«. Im Unterabschnitt: »Der kristallisierte Zustand« wird die Kristallchemie der Silikate behandelt; hier werden die großen Erfolge der Strukturforschung mit Röntgen- und Elektronenstrahlen in ihren Ergebnissen übersichtlich erörtert. Der Inhalt des nachfolgenden Unterabschnittes ist dem schmelzflüssigen und glasigen Zustand gewidmet. Er behandelt, kurz gesagt, die physikalische Chemie der Silikatschmelzen und Gläser, zugleich auch die Konstitution derselben. Hier finden wir eine Besprechung der klassischen Untersuchungen von V. M. Goldschmidt über die Modellstrukturen von Silikatgläsern.

Der nächste Unterabschnitt von 53 Seiten behandelt den kolloiden Zustand, z. B. der Kieselsäuresole und -gele, der Kieselsäurehydrate, der Tonmineralien u. a. m. Hier kommen auch bereits die Erfolge der Elektronenmikroskopie zur Sprache.

Der zweite Hauptteil behandelt in zusammenfassender Form die Methoden der Thermochemie und ihre Ergebnisse auf dem Gebiet der Silikate. Der 3. und 4. Hauptteil bespricht die Schmelzgleichgewichte sowohl in trockenen Silikatsystemen als auch in solchen mit flüchtigen Komponenten.

In einleitenden Unterabschnitten werden hier auch die Arbeitsmethoden auf diesem für die Silikatforschung besonders wichtigen Gebiet eingehend erörtert.

Der letzte Hauptteil ist den technischen Silikatsystemen gewidmet. Technische Gläser, technische Schlacken, keramische Massen und hydraulische Bindemittel sind die Gegenstände, die hier ausführlich behandelt werden.

Dieser kurze Überblick mag genügen, um zu zeigen, welchen reichen Inhalt das Buch hat. Ein ausführliches Inhalts- und Autorenverzeichnis neben einer erfreulich großen Zahl von Literaturhinweisen erhöhen noch den Wert des Werks. Hier möchte Referent für die bei der stürmischen Weiterentwicklung dieses Fachgebiets in einigen Jahren wohl zu erhoffende 3. Auflage des Werks auf ein Geringfügiges aufmerksam machen, das die Verwendung des Werks gegenüber der 1. Auflage mitunter sehr erschwert. Bei den sehr umfangreichen Literaturhinweisen sind bei den diesbezüglichen Fußnoten die Namen der Autoren nicht mitangeführt; bei den häufigen Rückverweisungen auf frühere Literaturangaben ist es mitunter kaum möglich, die richtige Literaturstelle ausfindig zu machen. Durch diesen Hinweis auf einen kleinen äußeren Mangel soll der außerordentlich große Wert des Buches aber keineswegs geschmälert werden. Ein jeder, der in Wissenschaft oder Technik mit Silikaten zu tun hat, wird die 2. Auflage der »Physikalischen Chemie der Silikate« eifrig begrüßen und ständig benutzen.

Für die gute Ausstattung des Buches trotz des Krieges, besonders mit sehr zahlreichen Figuren, muß auch dem Verlag Anerkennung ausgesprochen werden.

E. Kordes.

P. Niggli, J. Koenigsberger, R. L. Parker, **Die Mineralien der Schweizeralpen**. B. Wepf & Co. Basel 1940. 661 S. Mit 251 Abbildungen im Text, 21 Tafeln und 4 Photogravüren. Geb. 15.— RM.

Wohl kein Gebiet der Erde hat seit Stensen und seinen Vorläufern so entscheidend die Entwicklung der Kristallographie beeinflußt, wie die Alpenländer durch ihren Reichtum an schönen und auffälligen Kristallen, insbesondere natürlich an Bergkristall. In früherer Zeit interessierten — abgesehen natürlich von der ästhetischen Schönheit — nur Form und Physik der Kristalle, der Fundort und die Paragenese blieben Sache und oft streng gehütetes Geheimnis des beruflichen Kristallsuchers, des »Strahlers«. Seitdem man auch Lagerstätte und Begleitmineralien bei jeder irgendwie gearteten Untersuchung über ein Mineral oder einen Kristall zu berücksichtigen hat, war die Lüftung dieses Geheimnisses und damit die moderne Bearbeitung des Vorkommens — bei den Erzlagerstätten schon längst eine Selbstverständlichkeit — auch der alpinen Mineralklüfte eine dringliche Aufgabe. Sie ist von den Autoren unter Mitarbeit hervorragender Kenner und Sammler in glücklicher Weise gelöst worden, so daß vom theoretischen Strukturforscher bis zum dilettierenden Sammler jeder Fachgenosse Belehrung finden wird. Den Bergfreund wird das Buch — ganz gleichgültig, ob er Mineraloge oder »nur« ein naturhungriger Wanderer ist — auch in anderen Gebirgen in vieler Hinsicht zur Naturbeobachtung anregen.

Erfaßt ist auch die Unzahl von Einzelangaben aus dem älteren Schrifttum, so daß ein wertvolles Nachschlagbuch vorliegt.

Die Ausstattung mit hervorragenden Landschaftsaufnahmen (meist von F. N. Ashcroft), mit Karten, mit Zeichnungen und im Druck ist ausgezeichnet, der Preis dabei ein erstaunlich und nachahmenswert niedriger. Er ist allerdings nur durch namhafte Stiftungen und Zuschüsse möglich geworden.

Die Aufteilung der Aufgabe unter die einzelnen Autoren bringt mit sich, daß manches an mehreren Stellen gesagt wird, die Einstellung auf einen möglichst großen, fachlich wenig oder gar nicht vorgebildeten Leserkreis, daß vieles recht breit erscheint, einige Einzelheiten mögen weiter lokalpatriotisch überbetont sein — an solchen Stellen wird man »diagonal lesen«, dem Gesamtwert tut das keinen Eintrag!

Im einzelnen gibt:

Teil I allgemeine Aufzählung und kurze Charakteristik der in der Schweiz vorkommenden Mineralien und kleinsten Abriss über petrographische Grundlagen.

Teil II (R. L. Parker) hauptsächlich Mineralgesellschaften, dann geographisch geordnet Mineralfunde der Schweizeralpen. Wichtig besonders für Sammlungen auch zur Vervollständigung der Fundortsangaben.

Teil III (J. Koenigsberger) die zentralalpinen Paragenesen mit ihrer Abhängigkeit von den Nebengesteinen, die äußere Form der Mineralklüfte und die Alters- und Mengenbeziehungen der wichtigsten Mineralien.

Teil IV (P. Niggli) die Bildungsgeschichte und -bedingungen dieser Mineralien. Ramdohr.

Handbuch der Metallphysik. Herausgegeben von Prof. Dr. G. Masing. Band II. R. Vogel, Die heterogenen Gleichgewichte. 737 Seiten mit 491 Abbildungen im Text. Brosch. 66.— RM., geb. 68.— RM. Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1937.

Im Vorwort zu dieser Darstellung der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten wird ausdrücklich vermerkt, daß mit Absicht der Rahmen eines nur für die Metallkunde berechneten Abschnittes gesprengt wurde. Es sind nicht nur aus anderen Gebieten Beispiele mitverwendet worden, das Hauptgewicht wurde auf die sorgfältige Erörterung der Grundvorstellungen und Gesetzmäßigkeiten gelegt, so daß es sich um ein Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte schlechthin handelt. Für den Mineralogen bietet es nicht zuletzt aus dem Grunde noch besonderes Interesse, weil neben flüssiger und kristallisierter Phase auch die Gasphase Berücksichtigung fand.

Die Gliederung des Buches ist die folgende. In einem relativ kurzgefaßten Abschnitt werden die Grundlagen der Gleichgewichtslehre behandelt. Dann folgt die Erörterung der Einstoffsysteme. Auf ungefähr 250 Seiten werden die Zweistoffsysteme besprochen, auf über 300 Seiten die Dreistoffsysteme. Mit einem Kapitel über Vierstoffsysteme und mit Namen-, Sach- und Stoffregister schließt der Band ab. Sehr großes Gewicht ist auf die graphische Veranschaulichung gelegt; zahlreich sind die Literaturangaben.

Das Werk ist zu gleicher Zeit erschienen wie des Referenten Buch: Das Magma und seine Produkte, I. Teil: Physikalisch-chemische Grundlagen. Es ergeben sich manche Parallelen. Auf alle Fälle sei die weit umfassendere, allgemeine Darstellung der heterogenen Gleichgewichte durch R. Vogel den Mineralogen aufs beste empfohlen. P. Niggli.

Handbuch der Metallphysik. Herausgegeben von Prof. Dr. G. Masing. Band I. Teil II. C. Wagner, Thermodynamik metallischer Mehrstoffsysteme; C. Wagner, Chemische Reaktionen der Metalle; W. Kuntze, Mechanische Eigenschaften metallischer Systeme. 352 Seiten mit 135 Abbildungen im Text. Geb. 39.— RM. Akad. Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig 1940.

Im Abschnitt Thermodynamik metallischer Mehrstoffsysteme werden nach Erörterung der thermodynamischen Funktionen (inklusive Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten) Zustandsgleichungen für Mischphasen mit ungeordneter und geordneter Atomverteilung aufgestellt. Es ist selbstverständlich, daß die Darstellung des Verfassers über die Grundlagen der Fehlordnungstheorie und die verschiedenen Arten der Fehlordnungen ganz besonderes Interesse beanspruchen. Der theoretische Teil des ersten Abschnittes wird mit »Beziehungen zwischen Energiediagramm und Zustandsdiagramm« abgeschlossen. Im Teil „Meßmethoden, Versuchsergebnisse und ihre Deutungen“ sind die Zusammenstellungen über die Bildungswärme kristallisierter Legierungen und über Aktivitätskoeffizienten flüssiger Legierungen besonders bemerkenswert. Auch die zusammenfassende Darstellung der Gleichgewichte zwischen flüssigen Legierungen und Salzschnmelzen wird vielen willkommen sein.

Der Abschnitt: Chemische Reaktionen der Metalle versucht in erster Linie über den Mechanismus von Reaktionen der Metalle (fest oder flüssig) mit anderen Stoffen Auskunft zu erteilen. Ein Hauptteil befaßt sich mit der Einwirkung oxydierender Gase auf die Metalle bei höherer Temperatur unter Bildung von Metallöxyden (Anlaufvorgang, Verzunderung). In analoger Weise wird über Reaktionen mit Stickstoff, Halogen und Schwefel berichtet. Ein zweiter, eingehend behandelter Reaktionstypus ist derjenige Metall: wässriger Lösung. Der Abschnitt: Mechanische Eigenschaften metallischer Systeme versucht zwischen der klassischen Darstellung der Festigkeitslehre von Werkstoffen und der strukturell orientierten Theorie vom mechanischen Verhalten der Kristallphasen zu vermitteln. Der hierbei eingeschlagene Weg geht am besten aus einer Inhaltsübersicht hervor. Unter »Stoffliche Grundlagen der Festigkeit« werden behandelt: 1. elastisches Verhalten, 2. Gleitwiderstand, 3. Kohäsionswiderstand, 4. Koppelung von Gleit- und Kohäsionsüberwindung im ungeordneten technischen Zustand, 5. Allgemeine Charakterisierung der Metallfestigkeit; unter »Mechanische Grundlagen der Festigkeit«: 1. die spannungsbedingte Festigkeit, 2. die zeit- und temperaturbedingte Festigkeit. Auch dieser Abschnitt enthält zahlreiche Literaturhinweise.

P. Niggli.

H. Ebert, Die Wärmeausdehnung fester und flüssiger Stoffe. Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft, herausgegeben von H. Ebert. Heft 1. Friedr. Vieweg & Sohn. Braunschweig, 1940. VI, 64 S. Mit 34 Abb. Brosch. 4,50 RM.

Jedes Heft der Sammlung „Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft“ soll die Meßmethoden eines, verhältnismäßig kleinen, Gebietes der Physik, Chemie, Kristallographie und anderer exakter Naturwissenschaften bringen. Das erste ist der Wärmeausdehnung gewidmet und behandelt die

Verfahren zur Bestimmung der linearen Wärmeausdehnung fester Körper und der Volumenausdehnung flüssiger und fester Körper. Dabei wird nur das für die Wärmeausdehnung Wesentliche wiedergegeben. Sind bei einem Verfahren zusätzliche Meßinstrumente oder -einrichtungen erforderlich, so wird auf die entsprechende Literatur verwiesen.

Als einen Mangel empfindet der Referent das Fehlen jeglicher Angabe über die Genauigkeit der beschriebenen Methoden. Nur bei den Röntgenstrahlverfahren werden Fehler bis 10—15% angegeben, allerdings für ältere Verfahren.

Trotzdem bietet das gut ausgestattete Heft auf seinem Teilgebiet bedeutend mehr, als in einem Handbuch gebracht werden kann, so daß es jedem zu empfehlen ist, der sich mit der Messung der Wärmeausdehnung beschäftigen will.

G. Menzer.

W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*. 3. Aufl.

Leipzig, Akademische Verlags-Gesellschaft Becker & Erler, Kom.-Ges.

I. Bd. 1940, XII, 616 S. mit 26 Abb. Brosch. RM. 20.—, Lwd. RM. 21.80;

II. Bd. 1941, XV, 614 S. mit 56 Abb. Brosch. RM. 20.—, Lwd. RM. 21.80.

Das vorliegende Buch bildet eine vorzügliche Einleitung in die Ergebnisse und Probleme der theoretischen organischen Chemie, das mit dieser dritten, ganz erheblich erweiterten Auflage seinen alten großen Leserkreis in seinen theoretischen Bedürfnissen befriedigen und wahrscheinlich stark erweitern wird. Sinn und Aufgaben gehen ohne weiteres schon aus der Gliederung des Stoffes hervor. Der I. Band enthält die chemischen Tatsachen, ihre Beschreibung und Auswertung, während sich der II. der Anwendung physikalischer Methoden auf chemische Probleme widmet. Der I. beginnt — beinahe elementar — mit dem Buch »Das System der organischen Chemie«, das die vier Kapitel: theoretische Grundlagen des Systems, Stereochemie, organische Molekülverbindungen und Verbindungen mit abnormer Wertigkeit der Elemente enthält. Hierin findet man einen kurzen Überblick über die zum Verständnis des Folgenden wichtigen Begriffe, von denen nur einige stichwortmäßig vermerkt seien: Wertigkeit, Elektronentheorie der Valenz, Spannungstheorie, Scherenverbindungen (der Verfasser benutzt leider auch das Wort »Chelate«), Radikale, Diradikale. Nach dieser Vorbereitung werden in dem zweiten, den Hauptteil dieses Bandes ausmachenden Buche folgende Kapitel behandelt: Tautomerie, innermolekulare Umlagerungen, sterische Umlagerungen und Waldensche Umkehrung, ungesättigte und aromatische Verbindungen und Verlauf chemischer Reaktionen. Diese Kapitel, die wohl auch den Ruf und die Beliebtheit früherer Auflagen begründeten, gehören zu den stärksten; man bemerkt fast mit jeder Zeile, einen wie starken Anteil der Verfasser am Aufbau und der Entwicklung einer jeden Idee nimmt, und daß dieses Interesse zum Teil aus jahrelanger eigener Forschungsarbeit erwachsen ist. Der II. Band beginnt mit dem dritten Buch »Konstitution und physikalische Eigenschaften«, es enthält die Kapitel: theoretische Betrachtungsweise physikalischer Eigenschaften, thermische Größen; die elektrischen Eigenschaften der Moleküle; das Verhalten der Stoffe im elektromagnetischen Wechselfeld; Zusammenhänge zwischen Kohäsion und Konstitution; geordnete Zustände organischer

Stoffe; kolloidchemische Probleme; die chemische Bindung. Den Abschluß bildet das vierte Buch »Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit«, in dem die Theorie der RG , die RG -Konstante und Konstitution und RG und Gleichgewicht behandelt werden. — Wie aus dieser kurzen Inhaltsübersicht schon hervorgeht, ist der Rahmen des Buches sehr umfassend gewählt und in der Tat gibt es wohl wenig den heutigen Chemiker interessierende theoretische Fragen, die hier nicht mindestens erwähnt worden sind. Man kann es darum als Einleitung in die organische Chemie auf höherer Grundlage bezeichnen. Daraus ergibt sich seine Bedeutung nicht nur für den Chemiker, sondern für jeden, der sich mit organischen Verbindungen in irgendeiner Weise beschäftigt, sei es, daß er sich nun mit Stereochemie, Kristallstruktur oder anderen Teilen der physikalischen Chemie befaßt. Aber nicht nur für denjenigen, der in eines dieser spezielleren Gebiete einzudringen wünscht, ist das Buch von größtem Wert, sondern auch für den, der sein allgemeines Wissen über die organische Chemie bereichern und den Überblick erweitern will. Als reizvoll wird dabei mancher Leser die hier oft verwirklichte Meinung des Verfassers empfinden, wonach eine Theorie eines fremden Autors dann erst an Farbe gewinnt, wenn sie in die Ausdrucksweise des Referierenden umgeformt und in dessen Gesamtsystem eingeordnet wird, eine Meinung, deren Anwendung durch die Person Hückels wohl ohne Bedenken zugelassen werden darf, vor deren Verallgemeinerung aber — besonders wenn es sich um mehr physikalische Tatsachen handelt — unbedingt abgeraten werden muß. Bei seinem Bestreben, zwischen alten geläufigen Tatsachen und neueren theoretischen Anschauungen wohl abzuwägen, wirkt das Buch außerordentlich anregend und richtungsweisend und wird darum in noch höherem Maße als die früheren Auflagen für jede der Chemie benachbarte Wissenschaft ein unentbehrlicher Ratgeber und Wegweiser sein.

F. Rogowski.

Karl Ernst Schwarz, **Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen**. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1940. VIII, 95 S. 52 Abb. Kart. 9,60 RM.

Die elektrische Stromleitung wird in flüssigen und festen Metallen in so überwiegendem Maße durch die freien Elektronen übernommen, daß daneben alle Effekte, die mit der Wanderung der Restionen im elektrischen Feld zusammenhängen, außerordentlich zurücktreten und daher erst in letzter Zeit eindeutig nachgewiesen und genauer gemessen werden konnten. Der Verfasser gibt in seinem kleinen Buch einen klaren Überblick über die auf diesem Gebiete geleistete Arbeit, an der er selbst wesentlich beteiligt war. Er behandelt zunächst in zwei einführenden Kapiteln die experimentellen und theoretischen Grundlagen für die Messung der Überführungszahlen und Wanderungsgeschwindigkeiten in metallischen Systemen und bespricht dann in den beiden Hauptkapiteln eingehend die Methoden zur Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit einmal in flüssigen, das andere Mal in festen Metallen. Es zeigt sich dabei, daß die verschiedenen, bei flüssigen Legierungen (fast ausschließlich Quecksilberlegierungen) anwendbaren Methoden wie Elektrolyse, Messung von Diffusionspotentialen, direkte Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten heute recht gut entwickelt sind und zu überein-

stimmenden Ergebnissen führen. Bei festen Metallen und Legierungen sind die experimentellen Schwierigkeiten naturgemäß wegen der Kleinheit der zu erwartenden Effekte noch viel größer, und die Messungen haben daher bisher nur zu mehr qualitativen Ergebnissen geführt. In einem Schlußkapitel werden noch kurz die theoretischen Deutungen der Wanderungsvorgänge besprochen und mit den Messungen verglichen.

Im ganzen Buch hat der Verfasser besonderen Wert auf eine genaue Abschätzung und Diskussion aller Fehlerquellen gelegt und das heute vorliegende experimentelle Material besonders kritisch diskutiert, wie es auf einem Gebiet, wo die meßbaren Effekte leicht von Nebeneffekten vollkommen überdeckt werden können, besonders notwendig ist. Gute Abbildungen und ausführliche Tabellen ergänzen den Text in glücklicher Weise.

W. Ramm.

O. K. Rice, *Electronic structure and chemical binding*, with special reference to inorganic chemistry. First ed., 6×9, 511 pp., 91 figs., 55 tables, McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York and London, 1940. Price \$ 5.00.

Dieses Buch bildet eine glückliche Ergänzung zu L. Pauling, *The nature of chemical bond* (1. Aufl. 1939). Während letztere Darstellung in manchem tiefer geht, dafür aber auch einseitiger gehalten ist, indem wohl als Zentralproblem das der quantenmechanischen Resonanz (Mesomerie) und seine Anwendung auf die Struktur organischer Verbindungen angesehen werden kann, sind im Buche von Rice alle Arten von chemischer Bindung ungefähr gleich ausführlich besprochen, unter stärkerer Berücksichtigung von Beispielen aus der anorganischen Chemie. Die Darstellung ist für Studierende der oberen Semester ausgezeichnet geeignet, dies besonders auch durch die vielen, jedem Kapitel beigegebenen Übungsaufgaben. Folgende Inhaltsangabe orientiert über die behandelten Gebiete: I. Entwicklung der Atomtheorie in der Chemie. II. Die Konstitution der Materie. III. Wellen- und Korpuskulareigenschaften von Strahlung und Materie. IV. Elementare Quantentheorie. V. Das Wasserstoffatom. VI. Elektronenspin, Drehmoment und magnetisches Moment. VII. Atome mit mehreren Elektronen und periodisches System. VIII. Einige Eigenschaften der Elemente und ihr Zusammenhang mit der Elektronenstruktur. IX. Kurven potentieller Energie bei Molekülen und Molekülbewegung. X. Das Wasserstoffmolekül. XI. Valenztheorien. XII. Übergang von kovalenter zu ionistischer Bindung in einfachen gasförmigen Verbindungen. XIII. Die Natur des festen Zustandes. XIV. Ionenkristalle. XV. Weitere Eigenschaften der kovalenten Bindungen. XVI. Komplexverbindungen und komplexe Kristalle, einschließlich Atomkristalle. XVII. Molekülkristalle. XVIII. Metallkristalle. XIX. Die Struktur von Wasser, Hydraten und wäßrigen Lösungen.

W. Nowacki.

Strukturbericht:

28. Titelsammlung.

(15. April bis 15. August 1941.)

Bearbeitet von G. Menzer, Berlin-Dahlem.

I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

W. F. Aljawdin und K. I. Schafro-
nowski, Jewgraf Stepanowitsch Fedo-
row (Zur Wiederkehr des 20. Todes-
tages). Priroda 28 (1939) Nr. 9 111—118
(russ.) [zit. nach CZ. 111 (1940) II 2573].

M.-L. Allais, Nouvelles mesures sur
les spectres d'émission L de Lu 71 et Yb
70. Émissions hors diagramme γ , et
 β_{14} . C. R. Acad. Sci. Paris 212 (1941)
123—126.

V. Anastasevich und J. Frenkel,
A theory of latent photographic image.
J. exp. theor. Physik (USSR) 11 (1941)
127—132, russ.

□ A. E. van Arkel, Moleculen en Kri-
stallen. 's-Gravenhage, Van Stockum
& Zn 1941 347 S., 45. Fig. [zit. nach
Nederl. Tijdschr. Natuurk. 8 (1941) 191].

E. M. Baroody, The directional de-
pendence of electrical conductivity.
Physic. Rev. [2] 58 (1940) 793—804,
2 Fig. — *Theoretische Untersuchung*.

R. F. Barrow, Variation of bond
strength with internuclear distance in a
group of homologous diatomic molecules.
Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 1053
—1054.

J. A. Bearden und G. Schwarz,
A new evaluation of h/e . Physic. Rev.
[2] 59 (1941) 934 (Vortragsreferat).

J. A. Bearden und T. M. Snyder,
The x-ray spectra arising from the va-

lence band — L transitions of tungsten,
tungsten oxide (WO_3) and platinum.
Physic. Rev. [2] 59 (1941) 162—168.
10 Fig.

W. W. Beeman und J. A. Bearden,
The K -absorption edges of metal ions in
solution. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 933
(Vortragsreferat).

M. Benjamin und R. O. Jenkins,
The distribution of autelectronic emis-
sion from single crystal metal points.
I. Tungsten, molybdenum, nickel in the
clean state. Proc. Roy. Soc. London [A]
176 (1940) 262—279, 9 Fig.

S. Bhagavantam und J. Bhima-
senacher, Modifizierte Reflexion von
Röntgenstrahlen durch Krystalle: Calcit.
Proc. Indian Acad. Sci. [A] 12 (1940)
337—339 [zit. nach CZ. 112 (1941) I
3479].

G. Borrmann, Über Extinktions-
diagramme von Quarz. Physik. Z. 42
(1941) 157—162, 11 Fig.

W. Bosshard und P. Scherrer, Die
Energieabhängigkeit der Streuungsschnel-
ler Elektronen am Stickstoffkern. Helv.
physica Acta 14 (1941) 85—104, 7 Fig.

H. Brooks, Ferromagnetic anisotropy
and the itinerant electron model. Physic.
Rev. [2] 57 (1940) 570 (Vortrags-
referat), 58 (1940) 909—918.

W. M. Cady und D. H. Tombou-
lian, The L -emission bands of sodium,

magnesium and aluminum. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 381—385, 2 Fig.

W. M. Cady and D. H. Tomboularian, The *L* emission band of sodium. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 472 (Vortragsreferat).

□ G. Castelfranchi, Trattato di fisica per le facoltà di medicina, farmacia, agraria e scienze naturali. Meccanica dei solidi e dei fluidi, termologia, acustica, ottica, elettrologia, struttura della materia. Milano: U. Hoepli 1941 XXIV, 808 S. [zit. nach CZ. 112 (1941) I 2499].

□ G. Castelfranchi, Fisica sperimentale e applicata, secondo i più recenti indirizzi. Vol. II: Ottica, elettrologia, struttura della materia. Milano: U. Hoepli 1941 XX, 897 S. [zit. nach CZ. 112 (1941) I 2499].

T. S. Chang, A note on Bethe-Kirkwood's partition function for a binary solid solution. *J. chem. Physics* 9 (1941) 169—174.

T. S. Chang, Second-neighbor interactions and the critical behavior of binary solid solutions. *J. chem. Physics* 9 (1941) 174—176.

P. N. Chirvinsky, Is the disintegration of atoms vectorial? *Mém. Soc. Russe Min.* [2] 69 (1940) 489—493, 1 Fig., russ., engl. Zusammenf. — *Beziehung zur Struktur*.

□ G. L. Clark, Applied X-rays. 3rd edit. New York und London, McGraw-Hill Co. 1940 XVII, 674 S., 341 Fig. [zit. nach J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 887].

J. C. Clark and H. R. Kelly, An absolute determination of the continuous x-ray energy from thin aluminum targets. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 220 (Vortragsreferat).

S. R. Cook, A theory of the geneses of primary x-rays. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 220 (Vortragsreferat).

J. N. Cooper, The Auger effect in the relative intensities of x-ray lines. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 473 (Vortragsreferat).

A. Cordova e B. C. Vagliasindi, Fattori atomici di alcuni elementi. *Nuovo Cimento* [N. S.] 18 (1941) 92—101, 6 Fig. — *Atomformfaktoren für: H bis Na, Al, P, Cl, K, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Ge, Se, Kr, Sr, Zr, Mo, Ru, Pd, Sn, Te, Cs*.

J. D. H. Donnay, Representatives of the brookite space-group. *Amer. Min.* 26 (1941) 195 (Vortragsreferat).

J. W. M. Du Mond, H. H. Bailey, W. K. H. Panofsky and A. E. S. Green, Preliminary report on a redetermination of h/e by the short wavelength limit of the continuous x-ray spectrum. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 219—220 (Vortragsreferat).

J. Eggert und F.-G. Kleinschrod, Zur Temperaturabhängigkeit des photographischen Prozesses. II. *Z. physik. Chem.* [A] 189 (1941) 1—9, 6 Fig.

K. Fajans, Polarization of ions and lattice distances. *J. chem. Physics* 9 (1941) 281—282, 1 Fig.

K. Fajans, Molar volume, refraction and interionic forces. *J. chem. Physics* 9 (1941) 282.

□ First report on viscosity and plasticity. 2. Ausg. *Verh. kgl. Niederl. Akad. Wiss., Abt. Naturk. I. Sect. Teil 15, Nr. 3. 1939 VIII, 273 S.* [zit. nach *Physik. Z.* 42 (1941) 146].

N. Gornyj, Investigation of a photoeffect during the total reflection of x-rays. *J. exp. theor. Physik (USSR)* 11 (1941) 74—84, 14 Fig., russ.

R. B. Gray and M. F. Manning, Self-consistent field calculations for nickel. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 475 (Vortragsreferat).

R. Q. Gregg and N. S. Gingrich, The diffuse scattering of x-rays by rock-salt. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 619—621, 2 Fig.

R. L. Griffith and P. M. Harris, Electron distribution in metallic lithium as determined from x-ray diffraction measurements. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 110 (Vortragsreferat).

W. Hartree, D. R. Hartree and M. F. Manning, Self-consistent field calculations for Zn , Ga , Ga^+ , Ga^{++} , As , As^+ , As^{++} , As^{+++} . *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 299—305.

W. Hartree, D. R. Hartree and M. F. Manning, Self-consistent field calculations for Ge^{++} and Ge . *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 306—307.

J. A. Hedvall, Fehlbau- und Umwandlungserscheinungen in Festkörpern und die Einwirkung auf ihre chemische Aktivität. *Österr. Chemiker-Ztg.* **44** (1941) 4—12, 11 Fig.

J. A. Hedvall, P. Wallgren and S. Månsson, Über einen strukturempfindlichen photochemischen Effekt an Schichtgittersubstanzen. *Kolloid-Z.* **95** (1941) 33—41, 2 Fig.

□ K. Herrmann, Strukturbericht Band 6 (Z. Kristallogr. Ergänzungsband 6) Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler 1941 284 S., 75 Fig.

□ G. Herzberg, Molecular spectra and molecule structure. I. Diatomic molecules. New York: Prentice-Hall 1939 XXVIII, 592 S. [zit. nach *Proc. Physic. Soc. London* **52** (1940) 715].

H. Hinz, Über die Richtungsverteilung der Röntgenstrahlintensität an massiven Antikathoden. *Ann. Physik* [5] **89** (1941) 573—590, 15 Fig.

F. R. Hirsch jr., On the absence of $M\beta$ satellite intensity anomaly. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 766.

S. L. Hoyt, Die wissenschaftlichen Methoden in der Metallurgie. *Trans. Amer. Soc. Metals* **28** (1940) 757—796 [zit. nach *CZ.* **112** (1941) I 2910].

H. A. Jahn and K. Lonsdale, Diffuse reflections from diamond. *Nature* [London] **147** (1941) 88—89.

G. E. M. Jauncey, Note on the theory of the modified reflection of x-rays by crystals. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 456—458, 1 Fig.

G. E. M. Jauncey and O. J. Baltzer, Non-Laue maxima in the diffraction of x-rays from rocksalt. Equatorial maxima. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 699—705, 4 Fig.

G. E. M. Jauncey, O. J. Baltzer and D. C. Miller, Non-Laue diffraction maxima from rocksalt. Non-equatorial maxima. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 908—909.

P. Kirkpatrick, X-ray diffraction maxima at other than Bragg angles. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 452—455, 3 Fig.

F. Körber und A. Eichinger, Die Grundlagen der bildsamen Verformung. *Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf* **22** (1940) 57—80, 46 Fig.

A. Kostarev, A theory of the fine structure of absorption bands of x-ray spectrum. *J. exp. theor. Physik (USSR)* **11** (1941) 60—73, 2 Fig., russ.

C. Kurylenko, Franges au voisinage de la discontinuité K des rayons X. *J. Physique Radium* [8] **1** (1940) 133—145, 28 Fig., 1 Tafel.

□ M. von Laue, Röntgenstrahl-Interferenzen. (Physik und Chemie, Band 6). Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler 1941 VIII, 367 S., 120 Fig., 1 Tafel.

R. Lautié, Das Molekularvolumen der Krystalle. *Bull. Soc. chim. France, Mém.* [5] **8** 86—89 [zit. nach *CZ.* **112** (1941) II 318].

E. Lifshitz, On a theory of phase transitions of the second order. I. Änderung der Elementarzelle bei Phasenübergängen zweiter Art. *J. exp. theor. Physik (USSR)* **11** (1941) 255—268, 3 Fig., russ. — II. Phasenübergänge zweiter Art in Legierungen. *J. exp. theor. Physik (USSR)* **11** (1941) 269—281, 1 Fig., russ.

J. W. Linnett, The relation between potential energy and interatomic distance in some diatomic molecules.

Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 1123—1134.

K. Lonsdale, Diffuse reflections on Laue photographs. Nature [London] **146** (1940) 806.

H. F. Ludloff, Elasticity in order-disorder transformations. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 939—940 (Vortragsreferat).

M. F. Mamotenko, The binding energy of molecules with localized bonds. Acta physicochim. URSS **14** (1941) 287—293.

M. F. Mamotenko, Die Bindungsenergie von Molekülen mit lokalisierten Valenzen. J. physik. Chem. (USSR) **15** (1941) 91—95, russ.

M. F. Manning, W. Hartree and D. R. Hartree, Self-consistent field with exchange for Si V and Si IV. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 683 (Vortragsreferat).

T. Nagamiya, Statistical mechanics of one-dimensional substances. II. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] **22** (1940) 1034—1047, 4 Fig.

Th. Neugebauer, Über den Zusammenhang zwischen der Refraktionsverminderung und der Abnahme der Suszeptibilität in Kristallgittern und bei Molekülen. Ann. Physik [5] **89** (1941) 241—260. — *Theoretische Untersuchung*. □ P. Niggli, Von der Symmetrie und von den Baugesetzen der Kristalle. (Die Gestalt, Heft 4). Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler **1941**, 64 S., 36 Fig.

P. Niggli, Der Kristall (Festrede, Univ. Zürich). Zürich **1941**, 18 S.

T. Nisihara, K. Kojima, N. Takeda and T. Tukizoe, Besprechung der mittels der röntgenographischen Spannungsmessung erhaltenen Daten. Trans. Soc. mechan. Engr. Japan **6** (1940) Nr. 24, S 3 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 309].

H. Nitka, Röntgenographische Hochtemperaturaufnahmen an Berylliumoxyd. Naturwiss. **29** (1941) 336—337. —

Intensität und Schärfe von Interferenzlinien.

H. M. O'Bryan and H. W. B. Skinner, The soft X-ray spectroscopy of solids. II. Emission spectra from simple chemical compounds. Proc. Roy. Soc. London [A] **176** (1940) 229—262, 8 Fig.

P. Ohlin, Determination of h/e from the short wave-length limit of the continuous X-ray spectrum. Ark. Matem., Astron., Fysik **27 B** (1940) Nr. 10 1—4, 1 Fig.

P. Ohlin, An X-ray determination of h/e with counter and bent crystal. Inaug. Diss. Uppsala **1941** 62 S., 22 Fig.

G. D. Parker, Mellor's modern inorganic chemistry. XIX, 915 S., 241 Fig. New York: Longmans Green & Comp. **1939** [zit. nach J. physik. Chem. **44** (1940) 136].

E. Persico, Über Elektronenzustände, welche mit der Irregularität der Kristalle verbunden sind. Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **11** (1940) 418—425 [zit. nach CZ. **112** (1941) I 2910].

B. Pines, On solid solutions. I. Ein Modell aus elastischen Kugeln in Anwendung auf feste Lösungen und die Abweichungen von der Vegardschen Regel. J. exp. theor. Physik (USSR) **11** (1941) 147—158, 4 Fig., russ. — *Theoretische Untersuchung*.

Th. Pöschl, Mechanik der festen Körper. 2. Physik regeln. Ber. **9** (1941) 41—64. — *Literatur über röntgenographische Spannungsmessung*.

I. Pomeranchuk, Heat-conductivity of dielectrics at temperatures over the Debye temperatures. J. exp. theor. Physik (USSR) **11** (1941) 246—254, russ. — *Theoretische Untersuchung*.

C. V. Raman und N. S. Nagendra Nath, Die zwei Arten von Röntgenreflexion in Kristallen. Proc. Indian Acad. Sci. [A] **12** (1940) 427—439 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 579].

C. V. Raman und P. Nilakantan, Reflexion von Röntgenstrahlen mit Frequenzänderung. IV. Steinsalz. Proc. Indian Acad. Sci. [A] **12** (1940) 141—156 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 162—163].

C. V. Raman und P. Nilakantan, Quantum X-ray reflection in diamond. Nature [London] **147** (1941) 118—119.

P. Ramdohr, Erzmikroskopie und Röntgenaufnahme bei der Erkennung der Selbständigkeit von Mineralien. Min. petr. Mitt. (Z. Kristallogr. [B]) **52** (1940) 269—271 (Vortrag).

L. S. Ramsdell, The gnomonic projection in the hexagonal system. Amer. Min. **26** (1941) 201 (Vortragsreferat).

□ Reports on Progress in Physics, Vol. 6. London: The Physical Soc. **1940** V, 434 S. [zit. nach Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 1121].

S. Z. Roginskij, Aktive Kontakte, ihre Bildung und Natur. I. Über die Natur der aktiven Oberfläche. J. physik. Chem. (USSR) **15** (1941) 1—30, 15 Fig., russ. — *Gitterstörungen*.

V. H. Sanner, Die K-Emissions- und Absorptionsspektren der Elemente Kalium bis Kupfer und einiger ihrer Oxyde. Inaug.-Diss. Uppsala **1941**, 96 S., 16 Fig.

□ F. Seitz, The modern theory of solids. (International series in physics). London: McGraw-Hill **1940** 713 S. [zit. nach CZ. **112** (1941) II 5].

G. Sesemann, Über die azimuthale Intensitätsverteilung der Röntgenbremsstrahlung im Spannungsbereich von 45—150 kV. Ann. Physik [5] **40** (1941) 66—84, 10 Fig.

M. Shirobokov, Influence of elastic stresses on the magnetic structure of ferromagnetic bodies. J. exp. theor. Physik (USSR) **11** (1941) 554—564, 4 Fig., russ. — *Theoretische Untersuchung*.

N. V. Sidgwick und H. M. Powell, Stereochemical types and valency groups. Proc. Roy. Soc. London [A]

176 (1940) 153—180 und S 61—62, 4 Fig.

St. Siegel, Experimental study of the diffuse scattering of x-rays by potassium chloride crystals. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 371—375, 5 Fig.

A. Smits, Die Stelle der „Fehlorderungen“ in dem Gebiet der Komplexitätserscheinungen. Z. physik. Chem. [B] **49** (1941) 21—26, 1 Fig.

T. M. Snyder, Fluorescent K x-rays from ions in solution and from gases. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 168—170.

T. M. Snyder, The effect of chemical combination on x-ray emission lines. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 689 (Vortragsreferat).

O. Specchia e G. Conigliaro, Formula approssimata per il calcolo dei fattori atomici. Nuovo Cimento [N. S.] **18** (1941) 89—91. — *Atomformfaktoren*.

S. T. Stephenson, Comparison of x-ray absorption fine structure for two elements in the same crystal. Physic. Rev. [2] **58** (1940) 873—876, 2 Fig.

S. T. Stephenson, Note on possible Kronig fine structure in x-ray emission spectra. Physic. Rev. [2] **58** (1940) 877—878, 1 Fig.

P. Terpstra, Piezo-electriciteit en kristalstructuur. Nederl. Tijdschr. Natuurk. **8** (1941) 275—288, 2 Fig.

O. Todes und R. Bogutskij, Kinetics of topochemical reactions. I. Reaktionsausbreitung von einer Ebene aus. J. exp. theor. Physik (USSR) **11** (1941) 133—140, 5 Fig., russ.

D. H. Tomboulion and W. M. Cady, Radiative x-ray transitions within the L shell. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 422—423.

F. Tyrén, The K-emission spectrum of oxygen. Meddelande från fysiska institutionen, Uppsala **1940** 1—8.

C. W. Ufford, The interaction of electrons in metals and insulators. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 598—608, 2 Fig.

□ H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopf 1940 XVI, 324 S., 79 Fig.

M. Valadares, Untersuchung der Satelliten der α -Linie im L-Spektrum des Bleies. Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. 11 (1940) 270—272 [zit. nach CZ. 112 (1941) I 489].

J. H. Van Vleck, Calculation of energy exchange between lattice oscillators. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 730—736.

I. Waller, The relationship between the size and shape of crystal particles and the width of Debye-Scherrer lines. Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis [4] 11 (1939) Nr. 7 10 S.

W. H. Zachariasen, On the diffuse x-ray diff action maxima observed by C. V. Raman and P. Nilakantan. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 207—208.

W. H. Zachariasen, On the theory of the temperature diffuse scattering. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 766.

W. H. Zachariasen, Temperature diffuse scattering of a simple cubic lattice. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 860—866, 4 Fig. — *Theoretische Abhandlung*.

W. H. Zachariasen, The temperature diffuse scattering maxima for rocksalt. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 909.

A. Zhmudskij, Study of spectral $K\alpha_1\alpha_2$ -lines of copper and its alloys. J. exp. theor. Physik (USSR) 11 (1941) 565—572, 2 Fig., russ.

2. Quasikristalline Substanzen.

J. Biscoe, M. A. A. Druesne und B. E. Warren, Eine Röntgenuntersuchung von Kalisilicatglas. J. Amer. ceram. Soc. 24 (1941) 100—102 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 452]. — *Strukturbestimmung mittels Fourieranalyse*.

3. Flüssigkeiten.

P. H. Bell und W. P. Davey, An x-ray study of liquid benzene, cyclo-

hexane and their mixtures. J. chem. Physics 9 (1941) 441—450, 8 Fig.

J. W. Belton and M. G. Evans, Studies of the molecular forces involved in surface formation. I. The surface energies of pure liquids. Trans. Faraday Soc. 37 (1941) 1—15, 4 Fig.

C. Gamertsfelder, Atomic distributions in liquid aluminum and lithium. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 926—927 (Vortragsreferat). — *Röntgenaufnahmen*.

C. Gamertsfelder, Atomic distributions in liquid elements. J. chem. Physics 9 (1941) 450—457, 7 Fig. — *Röntgenuntersuchung an In, Zn, Cd, Al, Li, Cl, Sn*.

N. S. Gingrich, A note on the analysis of liquid x-ray diffraction patterns. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 290—292, 2 Fig. — *Argon*.

E. Kuß und H. A. Stuart, Kerr-effekt und molekularer Ordnungszustand in hochverdichteten Gasen und Flüssigkeiten. Physik. Z. 42 (1941) 95—105, 5 Fig.

A. Prietzschk, Röntgenuntersuchungen an unterkühltem Äthylalkohol. Z. Physik 117 (1941) 482—501, 13 Fig.

G. Scheibe, R. Müller und R. Schiffmann, Beziehungen der Lichtabsorption zur räumlichen Anordnung von Molekülaggagaten. Z. physik. Chemie [B] 49 (1941) 324—333, 3 Fig.

L. I. Schiff, Structure of liquid helium. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 927 (Vortragsreferat). — *Röntgenaufnahmen*.

P. C. Sharrah und N. S. Gingrich, The diffraction of x-rays by liquid oxygen. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 472 (Vortragsreferat).

4. Apparate und Methodik.

G. I. Aksenow und A. I. Gajko, Eine neue Ionenröhre (T-4). Betriebslab. (USSR) 10 (1941) 324—325, 1 Fig., russ.

J. S. Allen, The measurement of the intensity of x-rays of wave-length

0,14 A to 1.0 A by means of an electron multiplier tube. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 110 (Vortragsreferat).

L. W. Altschuler und W. A. Zuckerman, Eine neue Apparatur für schnelle Röntgen-Strukturuntersuchungen und für Röntgenkinematographie. *Betriebslab. (USSR)* **8** (1939) 449—458, 16 Fig., russ.

Z. J. Atlee, J. T. Wilson and J. C. Filmer, Lubrication in vacuum by vaporized thin metallic films. *J. appl. Physics* **11** (1940) 611—615, 4 Fig.

W. S. Awerkijew, Ä. S. Jakowlewa und M. W. Jakutowitsch, Eine Einrichtung für Röntgenaufnahmen an grobkörnigem Material. *Betriebslab. (USSR)* **8** (1939) 643—644, 2 Fig., russ.

M. E. Bell and J. H. Findlay, Molybdenite as a new lubricant. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 922 (Vortragsreferat).

H. van Bergen, Präzisionsmessung von Gitterkonstanten mit einer Kompensationsmethode. II. *Ann. Physik* [5] **39** (1941) 553—572, 11 Fig.

□ E. Brüche und A. Recknagel, Elektronengeräte. (Prinzipien und Systematik). Berlin, Julius Springer 1941 XVI, 447 S., 597 Fig., 10 Großbilder.

L. A. Carapella, A graphical method for selecting suitable targets for precision determination of cubic lattice constants and for solving cubic powder patterns. *J. appl. Physics* **11** (1940) 510—514, 3 Fig.

A. Charlesby, The action of electrons and X-rays on photographic emulsions. *Proc. physic. Soc. London* **52** (1940) 657—700, 17 Fig.

□ H. Ebert, Die Wärmeausdehnung fester und flüssiger Stoffe. (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft, Heft 1). Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn 1940 VI, 64 S., 34 Fig.

C. H. Ehrhardt and E. P. Miller, X-ray determination of the particle size of electro-deposited coatings. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 472 (Vortragsreferat).

F. Fehér, Über die graphische Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen. *Z. Elektrochem.* **47** (1941) 369—347, 4 Fig.

L. K. Frevel, Note on the indexing of powder diffraction patterns. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 925 (Vortragsreferat).

R. Fricke, O. Lohrmann und W. Schröder, Capillaren aus Acetylcellulose für Debye-Scherrer-Aufnahmen. *Z. Elektrochem.* **47** (1941) 374—379, 3 Fig.

T. Fujiwara and I. Takesita, X-ray reflection patterns produced by a capillary X-ray tube. *J. Sci. Hiroshima Univ.* [A] **11** (1941) 93—101, 6 Fig., 5 Tafeln. — *Weitwinkelaufnahmen.*

F. Günther, Über eine Methode zur Bestimmung der elastischen Konstanten von Einzelkristallen mittels Röntgenstrahlen, erläutert an Aluminium-Kristallstäbchen. *Z. Kristallogr.* **108** (1941) 230—273, 22 Fig.

E. Ingelstam, Some intense crystal reflexions with small spacings. *Ark. Matem., Astron., Fysik* **27** B (1939) Nr. 4 1—4.

E. N. Kisljakowa und M. F. Medwedew, Herstellung von Mn-Filtern zur Absorption der K β -Strahlung einer Röntgenröhre mit Eisenanode. *Betriebslab. (USSR)* **8** (1939) 114—115, 3 Fig., russ.

H. P. Klug, Beryllium windows for x-ray tubes. *Rev. sci. Instrum.* **12** (1941) 155—156, 1 Fig.

A. I. Krasnikow, Eine Röntgenröhre zur Analyse von Fluoreszenzspektren. *Betriebslab. (USSR)* **8** (1939) 458—461, 3 Fig., russ.

C. H. MacGillavry, Strukturbestimmung durch Auswertung der Nebenminima. *Chem. Weekbl.* **37** (1940) 684—686 [zit. nach CZ. **112** (1941) I 2220].

F. H. Marshall, A method for obtaining powders of uniform sodium chloride crystals in various size ranges, and the effect of size upon the intensity

of x-ray reflection. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 110 (Vortragsreferat).

E. A. W. Müller, Die Belastbarkeit von Röntgenröhren. III. Bewegte Anoden. *Arch. techn. Messen* **1941** Lfg. 118 T 61—62, 10 Fig.

P. Ohlin, An X-ray determination of h/e with counter and bent crystal. *Inaug. Diss. Uppsala* **1941** 62 S., 22 Fig.

G. Ortner, Röntgenspektroskopie mit gebogenen Kristallen. *Österr. Chemiker-Ztg.* **44** (1941) 110—114, 6 Fig.

M. S. Owoschtschnikow, Eine Kontrollvorrichtung zur Feststellung der Abweichung eines Röntgenstrahls von einer gegebenen Richtung. *Betriebslab. (USSR)* **8** (1939) 113—114, 3 Fig., russ.

W. K. H. Panofsky, J. W. M. Du Mond, R. R. Yost and H. A. Kirkpatrick, Design, assembly and preliminary tests of a curved crystal γ -ray spectrometer. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 219 (Vortragsreferat).

P. N. Peredistyj, Eine Methode zur Röntgenaufnahme von Umwandlungsprozessen in Stählen bei erhöhten Temperaturen. *Betriebslab. (USSR)* **10** (1941) 158—161, 6 Fig., russ.

W. I. Rakow und A. A. Berdennikow, Untersuchung von Sekundärelektronenprozessen in Röntgenröhren vom Typ „Metallix“. *Ann. Roentgénol. Radiol. (USSR)* **24** (1940) 287—293 zit. nach *CZ.* **112** (1941) II 456].

M. Revutzkaja und E. Akatnova, Output of an x-ray tube in relation to a high voltage multiplying scheme. *J. techn. Physik (USSR)* **11** (1941) 254—258, russ.

S. M. Stepanow, Neue Röntgen-Apparaturen. *Betriebslab. (USSR)* **10** (1941) 129—131, 5 Fig., russ.

G. S. Ždanow, Chemische Analyse nach Debye-Diagrammen. *Betriebslab. (USSR)* **8** (1939) 466—469, russ.

5. Beugung von Materiestrahlen an Kristallen.

M. von Ardenne, Elektronen-Übermikroskop mit wahlweise einschaltbarer Elektronensonde zur Herstellung von Elektronenbeugungsdiagrammen bestimmter kleiner Bezirke des Gesichtsfeldes. *Z. Physik* **117** (1941) 515—523, 7 Fig.

Z. J. Atlee, J. T. Wilson and J. C. Filmer, Lubrication in vacuum by vaporized thin metallic films. *J. appl. Physics* **11** (1940) 611—615, 4 Fig.

P. E. Axon, Polish layers on nickel. *Proc. physic. Soc. London* **52** (1940) 312—322, 4 Fig. — *Elektronenbeugung.*

J. H. Bartlett jr. and T. A. Welton, The scattering of fast electrons by heavy elements. II. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 281—290. — *Theoretische Untersuchung.*

O. Beeck, J. W. Givens and A. E. Smith, On the mechanism of boundary lubrication. I. The action of long-chain polar compounds. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **176** (1940) S 58 und **177** (1940) 90—102, 9 Fig.

O. Beeck, A. E. Smith and A. Wheeler, Catalytic activity, crystal structure and adsorptive properties of evaporated metal films. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **176** (1940) S 57—58 und **177** (1940) 62—90, 20 Fig.

M. E. Bell and J. H. Findlay, Molybdenite as a new lubricant. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 922 (Vortragsreferat). — *Schmiermittel im Hochvakuum.*

W. H. Bessey, The reflection and diffraction of molecular beams at lithium fluoride cleavage surfaces. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 459, 2 Fig.

□ E. Brüche und A. Recknagel, Elektronengeräte. (Prinzipien und Systematik). Berlin, Julius Springer **1941** XVI, 447 S., 597 Fig., 10 Großbilder.

A. Charlesby, The action of electrons and X-rays on photographic emul-

sions. Proc. physic. Soc. London **52** (1940) 657—700, 17 Fig.

S. Fordham, Electron diffraction intensities. Nature [London] **146** (1940) 807. — *ZnO*.

G. Hass und H. Kehler, Über eine temperaturbeständige und haltbare Trägerschicht für Elektroneninterferenz aufnahmen und übermikroskopische Untersuchungen. Kolloid-Z. **95** (1941) 26—29, 8 Fig. — *Aufnahmen an Al, Sb, Al₂O₃*.

J. Hillier, Fresnel diffraction of electrons as a contour phenomenon in electron supermicroscope images. Physic. Rev. [2] **58** (1940) 842, 2 Fig.

H. Hinz, Über die Richtungsverteilung der Röntgenstrahlintensität an massiven Antikathoden. Ann. Physik [5] **39** (1941) 573—590, 15 Fig. — *Elektronenbeugung an Au*.

F. C. Hoyt und W. E. Frye, On the calculation of force fields from scattering. Physic. Rev. [2] **58** (1940) 784—786, 2 Fig.

J. Kakinoki, The investigation of thin films of cellulose and its derivatives by electron diffraction. I. On the three halos. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] **22** (1940) 1010—1016, 1 Fig. — II. On the crystalline patterns. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] **22** (1940) 1017—1022, 6 Fig.

S. Kalashnikov, Diffraction of slow electrons as a surface effect. J. exp. theor. Physik (USSR) **11** (1941) 385—401, 4 Fig., russ.

W. L. Karpow, Elektronenbeugung an Reten- und β -Methylantracen-Kristallen. J. physik. Chem. (USSR) **15** (1941) 577—591, 9 Fig., russ. — *C₁₈H₁₈, C₁₈H₁₂*.

W. Kossel, Zur Struktur der im konvergenten Elektronenbündel auftretenden Interferenzbilder. Ann. Physik [5] **40** (1941) 17—38, 9 Fig.

J. R. Loofbourov, Borderland problems in biology and physics. Part I.

Application of physical methods to the investigation of biological and biochemical problems. Rev. modern Physics **12** (1940) 267—358, 23 Fig.

C. H. MacGillavry, Strukturbestimmung durch Auswertung der Nebenminima. Chem. Weekbl. **37** (1940) 684—686 [zit. nach CZ. **112** (1941) I 2220].

G. Möllenstedt, Messungen an den Interferenzerscheinungen im konvergenten Elektronenbündel. Ann. Physik [5] **40** (1941) 39—65, 16 Fig.

V. A. Petukhov und I. A. Vyshinsky, Nuclear scattering of electrons in thin metallic films. I. J. Physics (USSR) **4** (1941) 235—246, 9 Fig. — *Aluminium*.

Z. G. Pinsker, Untersuchung der Struktur von Kadmiumjodid mittels der Elektronenbeugung. J. physik. Chem. (USSR) **15** (1941) 559—576, 12 Fig., russ.

Z. G. Pinsker, Electronographic determination of the identity period C. C. R. Acad. Sci. URSS [N. S.] **80** (1941) 795—798, 1 Fig.

Z. Pinsker und L. Tatarinova, An investigation of silver amalgams by the electron diffraction method. Acta physicochim. URSS **14** (1941) 193—200, 1 Fig.

Z. G. Pinsker und L. I. Tatarinowa, Untersuchung der Silberamalgame mittels Elektronenbeugung. J. physik. Chem. (USSR) **15** (1941) 96—100, 1 Fig., russ.

□ C. Ramsauer, Zehn Jahre Elektronenmikroskopie. Ein Selbstbericht des AEG Forschungs-Instituts. Berlin, Julius Springer 1941 123 S., 150 Fig.

J. E. Ruedy, Crystal structure and surface flow of thin evaporated antimony films. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 926 (Vortragsreferat).

N. A. Schischakow und P. S. Moisejew, Untersuchung der Korrosionsprodukte von Eisen mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen. J. physik. Chem.

(USSR) 15 (1941) 101—108, 2 Fig., russ.

R. Uyeda, Cathode-ray investigation of thin layers formed on some single crystals. III. Silver films on sulphide crystals. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 22 (1940) 1023—1033, 4 Fig.

H. B. Weiser, W. O. Milligan and J. B. Bates, The isothermal dehydration of heavy-metal iron cyanides. J. phys. Chem. 45 (1941) 701—706, 6 Fig.

A. H. White and L. H. Germer, The structure of black carbon. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 926 (Vortragsreferat).

H. Wilman, The structure and orientation of silver halides. Proc. phys. Soc. London 52 (1940) 323—347, 15 Fig. — *Elektronenaufnahmen an Ag, AgCl, AgBr, AgI und Graphit.*

Sh. Yamaguchi, An electron diffraction study of the surface of magnesium attacked by an aqueous chloride solution. Nature [London] 146 (1940) 654. — *MgO, Mg(OH)₂.*

Sh. Yamaguchi, On the electron diffraction „N pattern“ from a thin *KHCO₃* film produced through chemical reaction. Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 38 (1940) 142—145, 4 Fig.

6. Beugung von Materiestrahlen an Flüssigkeiten und Gasen.

J. Y. Beach, The electron diffraction investigation of the molecular structures of tetrahydrofuran, 2,5-dihydrofuran, furan, dioxadiene and *p*-dioxene. J. chem. Physics 9 (1941) 54—55.

G. C. Danielson and K. Lark-Horovitz, The structure of liquid nitromethane. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 110 (Vortragsreferat).

N. R. Davidson, J. A. C. Hugill, H. A. Skinner and L. E. Sutton, The electron diffraction investigation of the molecular structure of aluminium trimethyl in the vapour phase. Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 1212—1225, 5 Fig. — *Al(CH₃)₃.*

P. Debye, The influence of intramolecular atomic motion on electron diffraction diagrams. J. chem. Physics 9 (1941) 55—60.

J. A. Eldridge, Scattering of low velocity ion beams. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 473 (Vortragsreferat). — *Gase (Hg, Kr, X) als beugende Medien.*

R. L. Mooney, Elastic scattering in helium at 15° C. Physic. Rev. [2] 58 (1940) 871—873, 3 Fig.

H. A. Skinner and L. E. Sutton, The electron diffraction investigation of the molecular structure of di-lead-hexamethyl. Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 1209—1212, 2 Fig. — *Pb₂(CH₃)₆.*

O. Specchia e G. Papa, Diffrazione elettronica e struttura molecolare della naftalina. Nuovo Cimento [N. S.] 18 (1941) 102—113, 3 Fig., 1 Tafel.

H. J. Yearian, A new electron diffraction camera for molecular structure investigation. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 926 (Vortragsreferat).

7. Elektronenoptik.

M. von Ardenne, Elektronen-Übermikroskop mit wahlweise einschaltbarer Elektronensonde zur Herstellung von Elektronenbeugungsdiagrammen bestimmter kleiner Bezirke des Gesichtsfeldes. Z. Physik 117 (1941) 515—523, 7 Fig.

M. von Ardenne, Zur Prüfung von kurz brennweitigen Elektronenlinsen. Eine einfache Methode und ihre Ergebnisse. Z. Physik 117 (1941) 602—611, 11 Fig.

M. von Ardenne, Über ein 200 kV. Universal-Elektronenmikroskop mit Objektabschattungsvorrichtung. Z. Physik 117 (1941) 657—688, 20 Fig.

M. von Ardenne, Zur Bestimmung des Auflösungsvermögens von Elektronenmikroskopen. Physik. Z. 42 (1941) 72—74, 4 Fig.

M. Benjamin and R. O. Jenkins, The distribution of autoelectronic emis-

sion from single crystal metal points. I. Tungsten, molybdenum, nickel in the clean state. Proc. Roy. Soc. London [A] **176** (1940) 262—279, 9 Fig.

□ E. Brüche und A. Recknagel, Elektronengeräte. (Prinzipien und Systematik). Berlin, Julius Springer 1941 XVI, 447 S., 597 Fig., 10 Großbilder.

J. Dosse, Zur Ausmessung des Feldes magnetischer Elektronenlinsen. Z. Physik **117** (1941) 437—443, 4 Fig.

J. Endell, Über die Bedeutung des Elektronenmikroskops zur Erkenntnis des Feinbaues von Tonen. Tonind.-Ztg. **65** (1941) 69—72 [zit. nach CZ. **112** (1941) I 3051]; Keram. Rdsch. Kunst-Keram. **49** (1941) 23—26 [zit. nach CZ. **112** (1941) I 2084].

T. Erdey-Grúz, Sind die Moleküle sichtbar? Természettudományi Közlemény **73** (1941) 21—23, ung. [zit. nach CZ. **112** (1941) I 2502].

G. W. Fox and F. M. Bailey, Measurement of cathode emission by use of the electron microscope. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 174—178, 5 Fig.

M. Glushko and A. Strashkevich, Fields of the electron-optical systems consisting of spherical and cylindrical surfaces with slots. J. techn. Physik (USSR) **11** (1941) 205—228, 16 Fig., russ.

G. G. Harvey and L. J. Sullivan, A magnetic electron microscope. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 929 (Vortragsreferat).

K. Heß, H. Kießig und J. Gundermann, Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung der Vorgänge beim Vermahlen von Cellulose. Z. physik. Chem. [B] **49** (1941) 64—82, 16 Fig.

J. Hillier, Fresnel diffraction of electrons as a contour phenomenon in electron supermicroscope images. Physic. Rev. [2] **58** (1940) 842, 2 Fig.

W. V. Houston and H. Bradner, A two-stage electron microscope. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 219 (Vortragsreferat).

E. Kinder, Über das magnetische Jochlinsen-Ü bermikroskop und einige Anwendungen in der Kolloidchemie. Kolloid-Z. **95** (1941) 326—336, 19 Fig.

M. Knoll, Nachweis aufgewachsener Oxydschichten des Eisens mit dem Elektronenabtaster. Physik. Z. **42** (1941) 120—122, 3 Fig.

J. R. Loofbourow, Borderland problems in biology and physics. Part I. Application of physical methods to the investigation of biological and biochemical problems. Rev. modern Physics **12** (1940) 267—358, 23 Fig.

L. Marton, Electron microscopical determination of object thickness. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 929 (Vortragsreferat).

H. O. Müller und E. Ruska, Ein Ü bermikroskop für 220 kV Strahlspannung. Kolloid-Z. **95** (1941) 21—25, 9 Fig.

J. Picht und J. Himpan, Beiträge zur Theorie der elektrischen Ablenkung von Elektronenstrahlenbündeln. I. Allgemeine Untersuchungen über den Strahlenverlauf in elektrostatischen Ablenkfeldern. Ann. Physik [5] **39** (1941) 409—435, 2 Fig.; II. Elektrische Ablenkung eines(ausgedehnten)elektronenoptischen Bildes und die dabei auftretenden Bild- und Ablenkfehler bis zur dritten Ordnung. Ann. Physik [5] **39** (1941) 436—477, 16 Fig.; III. Dynamischer Bildaufbau mittels gekreuzter elektrischer Ablenkssysteme und die dabei auftretenden Abbildungsfehler bis zur dritten Ordnung. Ann. Physik [5] **39** (1941) 478—501, 7 Fig.

□ C. Ramsauer, Zehn Jahre Elektronenmikroskopie. Ein Selbstbericht des AEG Forschungs-Instituts. Berlin, Julius Springer 1941 123 S., 150 Fig.

H. Ruska, Über ein neues bei der bakteriophagen Lyse auftretendes Form-

element. Naturwiss. **29** (1941) 367—368, 3 Fig.

A. Sándor, Elektrobalistisches Meßverfahren zur Konstruktion von Elektronenbahnen im rotationsymmetrischen Magnetfeld. I. Theoretische Grundlagen. Arch. Elektrotechn. **85** (1941) 217—228, 3 Fig.

F. Schmieder, Übermikroskopische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Deckkraft und Kristallgröße bei Pigmenten. Kolloid-Z. **95** (1941) 29—33, 7 Fig.

J. Terletskij, The relativistic problem of the movement of electrons in an alternative parallel magnetic field with axial symmetry. J. exp. theor. Physik (USSR) **11** (1941) 96—100, 1 Fig., russ.

R. Wallauschek, Elektronenoptische Fokussierung durch quasistatische Bahnen. Z. Physik **117** (1941) 565—574, 2 Fig.

C. Wolpers, Zur Feinstruktur der Erythrocytenmembran. Naturwiss. **29** (1941) 416—420, 7 Fig.

II. Spezieller Teil.

1. Elemente. Legierungen.

K. W. Andrews, H. E. Davies, W. Hume-Rothery and C. R. Oswin, The equilibrium diagram of the system silver-zinc. Proc. Roy. Soc. London [A] **176** (1940) S 67 und **177** (1941) 149—167, 6 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

P. E. Axon, Polish layers on nickel. Proc. physic. Soc. London **52** (1940) 312—322, 4 Fig. — *Elektronenbeugung*.

O. Beeck, A. E. Smith and A. Wheeler, Catalytic activity, crystal structure and adsorptive properties of evaporated metal films. Proc. Roy. Soc. London [A] **176** (1940) S 57—58 und **177** (1940) 62—90, 20 Fig. — *Elektronenaufnahmen an Ni, Fe, Co, Pd, Pt, Cu*.

C. Benedicks, Über die Elastizität fester Lösungen. Jernkontorets Ann. **124** (1940) 225—233 [zit. nach CZ. **112** (1941) I 868—869].

C. Benedicks, On the elasticity of solid solutions, in particular those of *AuCd*. Ark. Matem., Astron., Fysik **27** A (1941) Nr. 18 1—11, 4 Fig.

H. van Bergen, Präzisionsmessung von Gitterkonstanten mit einer Kompensationsmethode. II. Ann. Physik [5] **39** (1941) 553—572, 11 Fig. — *Al, Fe*.

N. Borisow und Ja. Fogel, Quantitative Röntgenanalyse des Selens.

Betriebslab. (USSR) **8** (1939) 461—465, 5 Fig., russ. — *Röntgenaufnahmen*.

A. J. Bradley, W. L. Bragg und C. Sykes, Die Struktur von Legierungen. Röntgenographie und thermische Analyse. Iron and Steel **13** (1940) 305—310 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 858].

J. Bulashevich, Calculation of elastic constants of some metals. J. exp. theor. Physik (USSR) **11** (1941) 353—363, 2 Fig., russ.

□ W. G. Burgers, Rekristallisation, verformter Zustand und Erholung. Handbuch der Metallphysik, herausgegeben von G. Masing. Bd. III, 2. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler **1941** XV, 538 S., 234 Fig.

□ A. Burkhardt, Technologie der Zinklegierungen. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Bd. I, herausgegeben von W. Köster), 2. Aufl. Berlin, Julius Springer **1940** XII, 324 S., 525 Fig. [zit. nach Z. Elektrochem. **47** (1941) 413].

L. A. Carapella and R. R. Hultgren, A high magnetic saturation value for the copper-manganese-tin Heusler alloy, *Cu₂MnSn*. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 905. — *Beziehung zur Struktur*.

G. L. Clark und W. M. Shafer, Quantitative Auswertung der Verzerung in Siliciumstahl und in Aluminium. Trans. Amer. Soc. Metals **28** (1940) 853—876 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 580]. — *Laue-Aufnahmen*.

□ H. Cornelius, Kupfer im technischen Eisen. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Bd. 4). Berlin, Julius Springer 1940 V, 225 S., 165 Fig.

J. F. H. Custers, Über die (111)-Reflexe im gewalzten und rekristallisierten Nichteisen. Physica **8** (1941) 771—788, 12 Fig. — *Laue-Aufnahmen*.

J. F. H. Custers and G. W. Rathe-
nau, Recrystallization in rolled nickel-iron. Physica **8** (1941) 759—770, 5 Fig. — *Laue-Aufnahmen*.

E. Degischer, Die Aluminiumecke des Dreistoffsystems Aluminium-Eisen-Mangan. Aluminium-Arch. **18** (1939) 1—19 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 10—11]. — *Röntgenaufnahmen*.

U. Dehlinger und G. E. R. Schulze, Das einfachste Prinzip in der Kristallchemie der Legierungen. Z. Metallk. **33** (1941) 157—160.

M. J. Druyvesteyn, Die elastische Anisotropie von Molybdän. Physica **8** (1941) 439—447, 1 Fig. — *Laue-Aufnahmen*.

G. Ekwall und A. Westgren, The crystal structure of $CuMg_2$. Arkiv Kemi, Min., Geol. **14 B** (1940) Nr. 7 1—8, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

J. A. Eldridge, Scattering of low velocity ion beams. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 473 (Vortragsreferat). — *Gase (Hg, Kr, X) als beugende Medien*.

F. H. Ellinger und W. P. Sykes, Das System Nickel-Wolfram. Trans. Amer. Soc. Metals **28** (1940) 619—645 [zit. nach CZ. **112** (1941) I 3192]. — *Röntgenaufnahmen*.

W. Fischer, Über die Schmelz- und Siedepunkte der Elemente. Thermische Eigenschaften und Konstitution, 14. J.

prakt. Chem. [N.F.] **158** (1941) 200—210, 2 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

S. J. French, Plastische Metalle. Sci. American **163** (1940) 262—264 [zit. nach CZ. **112** (1941) I 2085].

R. Fricke, Über die Oberflächenenergie von Metallkristallen. Naturwiss. **29** (1941) 365. — *Berechnung*.

R. Fricke, K. Walter und W. Lohrer, Über die Beeinflussung des Gleichgewichtes Fe/Fe_3O_4 mit H_2O/H_2 durch den physikalischen Zustand der festen Reaktionsteilnehmer. Z. Elektrochem. **47** (1941) 487—500, 7 Fig. — *Fe, Teilchengröße*.

K. Fuchs, Operator calculus in the electron theory of metals. Proc. Roy. Soc. London [A] **176** (1940) 214—228. — *Gittertheorie*.

T. Fujiwara und I. Takesita, X-ray reflection patterns produced by a capillary X-ray tube. J. Sci. Hiroshima Univ. [A] **11** (1941) 93—101, 6 Fig., 5 Tafeln. — *Weitwinkelaufnahmen an Al*.

C. Gamertsfelder, Atomic distributions in liquid aluminum and lithium. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 926—927 (Vortragsreferat). — *Röntgenaufnahmen*.

C. Gamertsfelder, Atomic distributions in liquid elements. J. chem. Physics **9** (1941) 450—457, 7 Fig. — *Röntgenuntersuchung an In, Zn, Cd, Al, Li, Cl, Sn*.

N. Ganguli und K. S. Krishnan, The magnetic and other properties of the free electrons in graphite. Proc. Roy. Soc. London [A] **176** (1940) S 68 und 177 (1941) 168—182, 2 Fig. — *Brillouinzone*.

N. S. Gingrich, A note on the analysis of liquid x-ray diffraction patterns. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 290—292, 2 Fig. — *Argon, Röntgenaufnahmen*.

Ja. W. Gertschnyj, Mechanik und Kinetik der Kristallisation von eutektischen Legierungen. Metallurg (USSR) **14** (1939) H. 10/11 9—20, 24 Fig., russ. — *Fe, Röntgenaufnahmen*.

W. Gridnew, Anwendung der Präzisionsmethode der Gitterkonstantenbestimmung auf die Konstruktion ternärer Systeme. Metallurg (USSR) 14 (1939) H. 4/5 13—22, 7 Fig., russ. — *Cu-Al-Ni*.

R. L. Griffith and P. M. Harris, Electron distribution in metallic lithium as determined from x-ray diffraction measurements. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 110 (Vortragsreferat).

F. Günther, Über eine Methode zur Bestimmung der elastischen Konstanten von Einkristallen mittels Röntgenstrahlen, erläutert an Aluminium-Kristallstäbchen. Z. Kristallogr. 103 (1941) 230—273, 22 Fig. — *Gitterkonstanten*.

G. Hass und H. Kehler, Über eine temperaturbeständige und haltbare Trägerschicht für Elektroneninterferenz-aufnahmen und übermikroskopische Untersuchungen. Kolloid-Z. 95 (1941) 26—29, 8 Fig. — *Elektronenaufnahmen an Al, Sb*.

H. Hinz, Über die Richtungsverteilung der Röntgenstrahlintensität an massiven Antikathoden. Ann. Physik [5] 39 (1941) 573—590, 15 Fig. — *Elektronenbeugung an Au*.

W. Hume-Rothery and G. V. Raynor, The apparent sizes of atoms in metallic crystals with special reference to aluminium and indium, and the electronic state of magnesium. Proc. Roy. Soc. London [A] 177 (1940) 27—37, 2 Fig.

W. I. Iweronowa, Methodik der Röntgenuntersuchung über den Einfluß von Aluminium- und Vanadiumbeimengungen auf die R kristallisation von Eisen und Stahl. Betriebslab. (USSR) 8 (1939) 187—193, 6 Fig., russ. — *Röntgenaufnahmen*.

H. A. Jahn and K. Lonsdale, Diffuse reflections from diamond. Nature [London] 147 (1941) 88—89.

W. Jellinghaus, Ein neuer Magnetwerkstoff auf der Basis Eisen-Mangan. Techn. Mitt. Krupp. Forschungsber. 4 (1941) 257—260, 2 Fig. — *Gitterkonstanten*.

P. Kirkpatrick, X-ray diffraction maxima at other than Bragg angles. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 452—455, 3 Fig. — *Diamant*.

S. Kiuti, Über den Verlauf einer neuen Umwandlung und einiger neuer Begleitreaktionen in dem System Eisen-Nickel-Aluminium. Rep. aeronaut. Res. Inst., Tôkyô Imp. Univ. 15 (1940) 601—720 [zit. nach CZ. 112 (1941) I 3482]. — *Röntgenaufnahmen*.

A. Knappwost und H. Nowotny, Magnetische Untersuchungen im Dreistoffsystem Aluminium-Chrom-Kupfer. Z. Metallk. 33 (1941) 153—157, 8 Fig. — *Gitterkonstanten von Al, Cr, Cr; Röntgenaufnahmen an Al-Cr- und Al-Cu-Legierungen*.

□ A. Kochendörfer, Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Band 7). Berlin, Julius Springer 1941 XII, 312 S., 91 Fig.

H. Koppe, Kompressibilität und Elektronenvolumen. Z. anorg. allg. Chem. 246 (1941) 131—137, 3 Fig. — *Theoretische Untersuchung*.

F. C. Kracek and C. J. Ksanda, Phasenbeziehungen im System Tellur-Silber. Trans. Amer. geophysic. Union 1940 II 363 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 19]. — *Röntgenaufnahmen*.

O. Kubaschewski, Zur Thermochemie von Legierungen. VIII. Über die Schmelzwärmen von Legierungen und die Entropieänderung beim Schmelzen im Zusammenhang mit dem Ordnungsgrad. Die Mischungswärmen einiger flüssiger Legierungen. Z. Elektrochem. 47 (1941) 475—484, 1 Fig.

W. G. Kusnetzow und L. N. Gussewa, Röntgenographische Untersu-

chung aluminiumreicher Legierungen des Systems $Al-Mg-Cu$. Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. 1940 905—928 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 164]. — $Al_2Cu_2Mg_3$, Al_6CuMg_4 .

S. Kyropoulos, Crystallization phenomena, crystal structure and fatigue in metallic conglomerates. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 220 (Vortragsreferat).

F. Laves, Eduard Zintl's Arbeiten über die Chemie und Struktur der Legierungen. Naturwiss. 29 (1941) 244—255, 1 Fig.

E. Lifshitz, On a theory of phase transitions of the second order. II. Phasenübergänge zweiter Art in Legierungen. J. exp. theor. Physik (USSR) 11 (1941) 269—281, 1 Fig., russ.

H. Lipson, Application of X-rays to the study of alloys. Nature [London] 146 (1940) 798—801, 3 Fig.

□ G. Masing, Grundlagen der Metallkunde in anschaulicher Darstellung. Berlin, Julius Springer 1940 V, 127 S., 121 Fig.

J. L. Meijering, Some relations concerning the compressibility of the solid elements. Physica 8 (1941) 796—804, 1 Fig. — *Beziehung zur Gitterenergie*.

R. L. Mooney, Elastic scattering in helium at 15° C. Physic. Rev. [2] 58 (1940) 871—873, 3 Fig.

W. A. Nemilow, Intermetallische Verbindungen. Uspechi Chim. 9 (1940) 1292—1300, 7 Fig., russ. — *Überblick*.

K. F. Niessen, Zur Prüfung der Paulingschen Hypothese über die Bindung der Atome in Metallen. Physica 8 (1941) 377—386. — *Theoretische Untersuchung*.

T. Nisihara, K. Kojima, N. Takeda und T. Tukizoe, Besprechung der mittels der röntgenographischen Spannungsmessung erhaltenen Daten. Trans. Soc. mechan. Engr. Japan 6 (1940) Nr. 24, S 3 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 309].

H.-G. Petri, Die Aluminiumecke des Dreistoffsystems Aluminium-Kupfer-Mangan. Aluminium-Arch. 14 (1939) 1—14 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 10].

B. Pines, On solid solutions. I. Ein Modell aus elastischen Kugeln in Anwendung auf feste Lösungen und die Abweichungen von der Vegardschen Regel. J. exp. theor. Physik (USSR) 11 (1941) 147—158, 4 Fig., russ. — *Theoretische Untersuchung*.

Z. Pinsker and L. Tatarinova, An investigation of silver amalgams by the electron diffraction method. Acta physicochim. URSS 14 (1941) 193—200, 1 Fig.

Z. G. Pinsker und L. I. Tatarinowa, Untersuchung der Silberamalgame mittels Elektronenbeugung. J. physik. Chem. (USSR) 15 (1941) 96—100, 1 Fig., russ. — *Ag, Ag-Hg*.

M. M. Popov, J. P. Simonov, S. M. Skuratov et M. N. Suzdalceva, Étude des cristaux mixtes. V. Formes métastables des sels halogénés et des métaux nobles. J. gen. Chem. (USSR) 10 (72) (1940) 2028—2040, russ. — *Überstrukturlinien bei Ag*.

C. V. Raman and P. Nilakantan, Quantum X-ray reflection in diamond. Nature [London] 147 (1941) 118—119.

A. Rapp, Die Aluminiumecke des Dreistoffsystems Aluminium-Kupfer-Nickel. Aluminium-Arch. 28 (1940) 1—17 [zit. nach CZ. 112 (1941) I 2084].

G. W. Rathenau and J. L. Snoek, Magnetic anisotropy phenomena in cold rolled nickel-iron. Physica 8 (1941) 555—575, 12 Fig. — *Lave-Aufnahmen*.

□ E. Raub, Die Edelmetalle und ihre Legierungen. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Band 5). Berlin, Julius Springer 1940 VI, 333 S., 153 Fig.

G. Rienäcker und R. Burmann, Die Hydrierungsaktivität von Nickel-Kupfer-Mischkatalysatoren. Katalytische Untersuchungen an Legierungen,

VII. J. prakt. Chem. [N.F.] 158 (1941) 95—108, 5 Fig. — *Gitterkonstanten*.

J. E. Ruedy, Crystal structure and surface flow of thin evaporated antimony films. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 926 (Vortragsreferat). — *Elektronenbeugung*.

G. S. Rushbrooke, Note on the composition of alloys with composition near Al_2Cu . *Proc. physic. Soc. London* 52 (1940) 701—706, 2 Fig.

Th. Rutenbeck, Über Werkstoffzerstörung durch Kavitation am Schwinggerät. *Z. Metallk.* 33 (1941) 145—152, 28 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

E. Scheufele, Über den Verlauf der Ausscheidung im System Magnesium-Aluminium-Wismut. *Z. Metallk.* 33 (1941) 214—220, 19 Fig. — *Gitterkonstanten*.

L. I. Schiff, Note on the structure of liquid helium. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 839.

L. I. Schiff, Structure of liquid helium. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 927 (Vortragsreferat). — *Röntgenaufnahmen*.

N. A. Schischakow und P. S. Moisejew, Untersuchung der Korrosionsprodukte von Eisen mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen. *J. physik. Chem. (USSR)* 15 (1941) 101—108, 2 Fig., russ. — *Fe*.

P. C. Sharrah und N. S. Gingrich, The diffraction of x-rays by liquid oxygen. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 472 (Vortragsreferat).

□ G. S. Shdanow und Ja. S. Uman-ski, Röntgenographie der Metalle. Teil I, 2. Aufl. Moskau-Leningrad, Metallurgisdat 1941 392 S. [zit. nach CZ. 112 (1941) I 2358].

S. Siegel, On the kinetics of the order-disorder transformation in Cu_3Au . *J. chem. Physics* 8 (1940) 860—866, 8 Fig.

S. L. Smith und W. A. Wood, X-ray structure and elastic strains in copper. *Proc. Roy. Soc. London [A]*

176 (1940) S 60 und 398—411, 11 Fig. — *Röntgenographische Untersuchung*.

J. L. Snoek, Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron. *Physica* 8 (1941) 711—733, 9 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

C. W. Ufford, The interaction of electrons in metals and insulators. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 598—608, 2 Fig.

O. E. Ullner, X-ray analysis of gold-aluminium alloys. *Ark. Kemi, Min., Geol.* 14 A (1940) Nr. 3 1—20, 6 Fig. — *Gitterkonstanten*; Au_4Al : *vollständige Bestimmung*.

Ja. S. Umanskij und S. S. Chidekel, Quantitative Phasen-Röntgenanalyse eines Gemisches von Wolfram und dessen Karbiden WC und W_2C . *Betriebslab. (USSR)* 8 (1939) 49—60, 9 Fig., russ. — *W, Debye-Scherrer-Aufnahmen*.

R. Uyeda, Cathode-ray investigation of thin layers formed on some single crystals. III. Silver films on sulphide crystals. *Proc. physico-math. Soc. Japan* [3] 22 (1940) 1023—1033, 4 Fig.

C. N. Wall, Atomic distribution curve for liquid argon. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 927 (Vortragsreferat).

H. J. Wallbaum, Die Systeme der Eisenmetalle mit Titan, Zirkon, Niob und Tantal. *Arch. Eisenhüttenwes.* 14 (1941) 521—526 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 858]. — *Röntgenaufnahmen*.

B. E. Warren, X-ray diffraction in random layer lattices. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 693—698, 4 Fig. — *Kohle (Graphit)*.

B. E. Warren und J. Biscoe, X-ray diffraction in random layer lattices. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 688 (Vortragsreferat). — *Kohle*.

A. H. White und L. H. Germer, The structure of black carbon. *Physic.*

Rev. [2] 59 (1941) 926 (Vortragsreferat).
— *Elektronenbeugung.*

H. Wilman, The structure and orientation of silver halides. Proc. phys. Soc. London 52 (1940) 323—347, 15 Fig. — *Ag, Graphit, Elektronenbeugung.*

2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Phosphide. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

W. Biltz, Zur Problematik der systematischen Verwandtschaftslehre. Z. physik. Chem. [A] 189 (1941) 10—37, 4 Fig. — *Phosphide.*

I. E. Kontorowitsch und M. Ja. Ljwowskij, Sättigung der Oberfläche von Eisen und dessen Legierungen durch Bor. Metallurg (USSR) 14 (1939) H. 10/11 89—98, 19 Fig., russ. — *Fe₂B, Röntgenaufnahmen.*

G. F. Kosolapow, Nitrierung von Austenit-Stählen. Metallurg (USSR) 14 (1939) H. 6 54—60, 1 Fig., russ. — *Röntgenaufnahmen.*

J. Syrkín und M. Diatkina, The structure of boron hydrides. Acta physicochim. URSS 14 (1941) 547—561. — *Spekulative Betrachtungen.*

G. Thanheiser und R. Paulus, Untersuchungen über den Einfluß der Eisenverdampfung auf die Sauerstoffbestimmung in Ferrowolfram nach dem Heißeextraktionsverfahren. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 22 (1940) 217—228, 7 Fig. — *Gitterkonstanten von Fe₃W₃C, W₃C, WC.*

Ja. S. Umanskij und S. S. Chidekel, Quantitative Phasen-Röntgenanalyse eines Gemisches von Wolfram und dessen Karbiden WC und W₂C. Betriebslab. (USSR) 8 (1939) 49—60, 9 Fig., russ. — *WC, W₂C, Debye-Scherrer-Aufnahmen.*

3. Oxyde. Hydroxyde.

P. Baumgarten und W. Bruns, Über die Umsetzung von Borfluorid mit

Aluminiumoxyd, Siliciumdioxyd, Titandioxyd und Silikaten und die mögliche Verwendung dieser Reaktionen für den Aufschluß aluminiumhaltiger Silikate zwecks Herstellung für die Aluminiumgewinnung verwendbarer Ausgangsmineralien. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] 74 (1941) 1232—1236. — *Al₂O₃, Debye-Scherrer-Aufnahmen.*

E. Beljakowa, A. Komar und W. Michailow, Röntgenographische Untersuchung von Reduktionsprodukten des Titandioxys. Metallurg (USSR) 14 (1939) H. 4/5 23—25, russ.

G. Borrmann, Über Extinktionsdiagramme von Quarz. Physik. Z. 42 (1941) 157—162, 11 Fig.

H. C. J. de Decker, Die Krystallstruktur des stabilen Phosphorpentoxys. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 60 (1941) 413—427, 4 Fig. — *P₂O₅, vollständige Bestimmung.*

C. Drotschmann, Einführende Betrachtungen über die Anwendung von Röntgenstrahlen für batterietechnische Rohstoffuntersuchungen. Batterien 8 (1940) 1063—1066, 1079—1082, 1090—1092 [zit. nach CZ. 112 (1941) I 1205]. — *MnO₂.*

W. Feitknecht, Untersuchungen über die Oxydation mit molekularem Sauerstoff. II. Der Chemismus der Autoxydation der blauen und grünen basischen Kobalt(II)-verbindungen (bearbeitet von W. Bédert). Helv. chim. Acta 24 (1941) 676—693, 6 Fig. — *Röntgenaufnahmen.*

S. Fordham, Electron diffraction intensities. Nature [London] 146 (1940) 807. — *ZnO.*

R. Fricke, K. Walter und W. Lohrer, Über die Beeinflussung des Gleichgewichtes Fe/Fe₃O₄ mit H₂O/H₂ durch den physikalischen Zustand der festen Reaktionsteilnehmer. Z. Elektrochem. 47 (1941) 487—500, 7 Fig. — *Fe₃O₄, Teilchengröße.*

T. Fujiwara and I. Takesita, X-ray reflection patterns procured by a capillary X-ray tube. J. Sci. Hiroshima Univ. [A] **11** (1941) 93—101, 6 Fig., 5 Tafeln. — *Weitwinkelaufnahmen an Quarz.*

L. H. Germer und K. H. Storks, Identifizierung von Aluminiumhydratfilmen. Ind. Engng. Chem. **11** (1939) 583—592 [zit. nach CZ. **111** (1940) II 2274—2275]. — *Röntgenaufnahmen.*

G. Hass und H. Kehler, Über eine temperaturbeständige und haltbare Trägerschicht für Elektroneninterferenz-aufnahmen und übermikroskopische Untersuchungen. Kolloid-Z. **95** (1941) 26—29, 8 Fig. — *Elektronenaufnahmen an Al_2O_3 .*

T. Katsurai und T. Kita, Über den Einfluß der Autoklavbehandlung auf den Zustand der Hydroxyde von Beryllium, Magnesium und Aluminium. Kolloid-Z. **95** (1941) 41—43. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen.*

H. F. McMurdie und E. N. Bunting, Röntgenuntersuchungen von Verbindungen des Systems $PbO-SiO_2$. J. Res. nat. Bur. Standards **28** (1939) 543—547 [zit. nach CZ. **111** (1940) I 3622—3623]. — *Röntgenaufnahmen.*

H. Nitka, Röntgenographische Hochtemperaturaufnahmen an Berylliumoxyd. Naturwiss. **29** (1941) 336—337. — *Gitterkonstanten.*

E. C. Pitzer and J. C. W. Frazer, The physical chemistry of hopealite catalysts. J. phys. Chem. **45** (1941) 761—776, 4 Fig. — CuO , MnO_2 , Mn_2O_4 . *Debye-Scherrer-Aufnahmen.*

N. A. Schischakow und P. S. Moisejew, Untersuchung der Korrosionsprodukte von Eisen mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen. J. physik. Chem. (USSR) **15** (1941) 101—108, 2 Fig., russ. — Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeOOH$.

F. Schossberger, Über die röntgenographische Untersuchung von natürlichem und künstlichem Braunstein.

Batterien **9** (1940) 17—20 [zit. nach CZ. **112** (1941) I 2220].

L. G. Sillén, On the crystal structure of monoclinic $\alpha-Bi_2O_3$. Z. Kristallogr. **108** (1941) 274—290, 15 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

L. G. Sillén, Die Kristallstruktur einiger Cadmium/Wismutoxychloride und -oxybromide. Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941) 331—346, 4 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

L. G. Sillén und B. Sillén, Ein Cadmium-Wismut-Oxyd mit unvollständigem Sauerstoffgitter. Z. physik. Chem. [B] **49** (1941) 27—33, 3 Fig. — *Strukturvorschlag.*

H. Strunz, Isotypie von Berlinit mit Quarz. Z. Kristallogr. **103** (1941) 228—229, 1 Fig. — *Debye-Scherrer-Aufnahme.*

E. Thilo und U. Schwarz, Chemische Untersuchungen von Silicaten, XI. Mitteil.: Über weitere Versuche mit dem Pyrophyllit $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ und den Vergleich seiner Reaktionen mit denen des Talkes $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] **74** (1941) 196—204. — *Cristobalit, Röntgenaufnahmen.*

H. B. Weiser and W. O. Milligan, The constitution of colloidal systems of the hydrous oxides. Chem. Reviews **25** (1939) 1—30, 18 Fig. — *Röntgenaufnahmen.*

Sh. Yamaguchi, An electron diffraction study of the surface of magnesium attacked by an aqueous chloride solution. Nature [London] **146** (1940) 654. — MgO , $Mg(OH)_2$.

4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

L. G. Berry, The structural cell of jordanite. Amer. Min. **26** (1941) 194 (Vortragsreferat). — $27PbS \cdot 7As_2S_3$. *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

W. Biltz, Zur Problematik der systematischen Verwandtschaftslehre. Z. physik. Chem. [A] **189** (1941) 10—37, 4 Fig. — *Sulfide.*

H. Haraldsen, Über die Eisen(II)-Sulfidmischkristalle. Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941) 169—194, 8 Fig. — FeS , Gitterkonstanten; FeS_2 , Röntgenaufnahmen.

H. Haraldsen, Über die Hochtemperaturumwandlungen der Eisen(II)-Sulfidmischkristalle. Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941) 195—226, 13 Fig. — FeS , Gitterkonstanten.

R. J. Holmes, The nature of arite. Amer. Min. **26** (1941) 198 (Vortragsreferat). — $Ni(As, Sb)$, Röntgenaufnahmen.

J. B. Martin und A. W. Davidson, Faktoren, die für die Struktur der Alkalipolysulfide bestimmend sind. Trans. Kansas Acad. Sci. **43** (1940) 227—234 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 589].

M. A. Peacock, Joseite from British Columbia. Amer. Min. **26** (1941) 200—201 (Vortragsreferat). — $Bi_4(Te, S)_3$, Gitterkonstanten.

G. Tunell, The atomic arrangement of sylvanite. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 472 (Vortragsreferat). — $AuAgTe_4$, vollständige Bestimmung.

R. Uyeda, Cathode-ray investigation of thin layers formed on some single crystals. III. Silver films on sulphide crystals. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] **22** (1940) 1023—1033, 4 Fig.

5. Halogenide.

P. Baumgarten und W. Bruns, Über die Umsetzung von Borfluorid mit Aluminiumoxyd, Siliciumdioxid, Titan-dioxyd und Silikaten und die mögliche Verwendung dieser Reaktionen für den Aufschluß aluminiumhaltiger Silikate zwecks Herstellung für die Aluminiumgewinnung verwendbarer Ausgangsmineralien. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] **74** (1941) 1232—1236. — AlF_3 , Debye-Scherrer-Aufnahmen.

H. van Bergen, Präzisionsmessung von Gitterkonstanten mit einer Kom-

pensationsmethode. II. Ann. Physik [5] **39** (1941) 553—572, 11 Fig. — $NaCl$.

W. H. Bessey, The reflection and diffraction of molecular beams at lithium fluoride cleavage surfaces. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 459, 2 Fig.

K. Fajans, One-sided polarization of ions in vapor molecules. J. chem. Physics **9** (1941) 378—379, 1 Fig. — Beziehung zur Struktur von TlF , TlI und von Alkalihalogeniden.

W. Feitknecht, Untersuchungen über die Oxydation mit molekularem Sauerstoff. II. Der Chemismus der Autoxydation der blauen und grünen basischen Kobalt(II)-verbindungen (bearbeitet von W. Bédert). Helv. chim. Acta **24** (1941) 676—693, 6 Fig. — Röntgenaufnahmen.

H. Gerding, E. Smit und R. Westrik, Die Ramanspektren und die Molekülstrukturen des Selenoxychlorids und des Thionylchlorids. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60** (1941) 513—522, 2 Fig.

R. Q. Gregg and N. S. Gingrich, The diffuse scattering of x-rays by rock-salt. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 619—621, 2 Fig.

H. B. Huntington, Dislocations in $NaCl$. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 942—943 (Vortragsreferat).

G. E. M. Jauncey and O. J. Baltzer, Non-Laue maxima in the diffraction of x-rays from rocksalt. Equatorial maxima. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 699—705, 4 Fig.

G. E. M. Jauncey, O. J. Baltzer and D. C. Miller, Non-Laue diffraction maxima from rocksalt. Non-equatorial maxima. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 908—909.

F.-H. Marshall, A method for obtaining powders of uniform sodium chloride crystals in various size ranges, and the effect of size upon the intensity of x-ray reflection. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 110 (Vortragsreferat).

Z. G. Pinsker, Untersuchung der Struktur von Kadmiumjodid mittels der Elektronenbeugung. J. physik. Chem. (USSR) **15** (1941) 559—576, 12 Fig., russ. — *Drei Modifikationen: AB., ABAC., ABCACB.*

M. M. Popov, J. P. Simonov, S. M. Skuratov et M. N. Suzdalceva, Étude des cristaux mixtes. V. Formes métastables des sels halogénés et des métaux nobles. J. gen. Chem. (USSR) **10** (72) (1940) 2028—2040, russ. — *Überstrukturlinien bei KCl-NaCl-Mischkristallen.*

C. V. Raman und P. Nilakantan, Reflexion von Röntgenstrahlen mit Frequenzänderung. IV. Steinsalz. Proc. Indian Acad. Sci. [A] **12** (1940) 141—156 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 162—163].

St. Siegel, Experimental study of the diffuse scattering of x-rays by potassium chloride crystals. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 371—375, 5 Fig.

L. G. Sillén, Die Kristallstruktur einiger Strontium-Wismutoxyhalogenide ($SrBi_3O_4Cl_3$, $SrBiO_2Br$, $SrBi_2O_3Br_3$ und $SrBi_3O_4Br_3$). Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941) 115—130, 5 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

L. G. Sillén, Die Kristallstruktur einiger Cadmium/Wismutoxychloride und -oxybromide. Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941) 331—346, 4 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

L. G. Sillén, X-ray studies on $BiOCl$, $BiOBr$ and $BiOI$. Svensk chem. Tidskr. **53** (1941) 39—43. — *Vollständige Bestimmung.*

C. Starr, F. Bitter and A. R. Kaufmann, The magnetic properties of the iron group anhydrous chlorides at low temperatures. I. Experimental. Physic. Rev. [2] **58** (1940) 977—983, 2 Fig.; C. Starr, II. Theoretical. Physic. Rev. [2] **58** (1940) 984—992, 4 Fig.

H. Wilman, The structure and orientation of silver halides. Proc. physic.

Soc. London **52** (1940) 323—347, 15 Fig. — $AgCl$, $AgBr$, AgJ .

W. H. Zachariasen, The temperature diffuse scattering maxima for rock-salt. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 909.

6. Borate.

7. Karbonate.

A. E. Alexander, Eine röntgenographische Untersuchung des Aragonites in natürlichen Perlen und Zuchtperlen. Amer. J. Sci. **238** (1940) 366—371 [zit. nach CZ. **111** (1940) II 3166].

H. van Bergen, Präzisionsmessung von Gitterkonstanten mit einer Kompensationsmethode. II. Ann. Physik [5] **39** (1941) 553—572, 11 Fig. — *Kalkspat.*

S. Bhagavantam und J. Bhimasenacher, Modifizierte Reflexion von Röntgenstrahlen durch Krystalle: Calcit. Proc. Indian Acad. Sci. [A] **12** (1940) 337—339 [zit. nach CZ. **112** (1941) I 3479].

C. Frondel, Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjogrenite groups. Amer. Min. **26** (1941) 196—197 (Vortragsreferat). — $R_2Mg_6(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, $R = Fe, Al, Cr$, Gitterkonstanten.

P. Kirkpatrick, X-ray diffraction maxima at other than Bragg angles. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 452—455, 3 Fig. — *Kalkspat.*

R. Pepinsky, Twinning in nesquehonite, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Physic. Rev. [2] **59** (1941) 925—926 (Vortragsreferat). — *Raumgruppe.*

P. Ramdohr und H. Strunz, Isomorphie von Otavit mit Kalkspat. Zbl. Min. usw. [A] **1941** 97—98. — $CdCO_3$, Gitterkonstanten.

W. E. Richmond, X-ray crystallography of shortite. Amer. Min. **26** (1941) 288—289. — $Na_2CO_3 \cdot 2CaCO_3$, Gitterkonstanten, Raumgruppe.

Sh. Yamaguchi, On the electron diffraction „N pattern“ from a thin

$KHCO_3$ film produced through chemical reaction. Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 38 (1940) 142—145, 4 Fig.

8. Nitrate.

W. Feitknecht, Untersuchungen über die Oxydation mit molekularem Sauerstoff. II. Der Chemismus der Autoxydation der blauen und grünen basischen Kobalt(II)-verbindungen (bearbeitet von W. Bédert). Helv. chim. Acta 24 (1941) 676—693, 6 Fig. — Röntgenaufnahmen.

9. Phosphate.

C. Frondel, Whitlockite: a new calcium phosphate, $Ca_3(PO_4)_2$. Amer. Min. 26 (1941) 145—152, 3 Fig. und 197 (Vortragsreferat). — Gitterkonstanten, Raumgruppe.

R. Klement und F. Gembruch, Versuche über Isomorphie in der Wageritgruppe. Naturwiss. 29 (1941) 301—302. — $LiMg_3PSO_8F_2$, $NaMg_3PSO_8F_2$, $Ca_4P_2O_8Cl_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, Röntgenaufnahmen.

R. Klement und R. Uffelmann, Gitterkonstanten der Alkali-Erdalkaliphosphate. Naturwiss. 29 (1941) 300—301. — $R'R''PO_4$, $R' = Na, K$, $R'' = Ca, Sr, Ba$.

J. C. Slater, Theory of the transition in KH_2PO_4 . J. chem. Physics 9 (1941) 16—33, 4 Fig.

E. Thilo, Über die Isotypie zwischen Phosphaten der allgemeinen Zusammensetzung $MeLi[PO_4]$ und den Silikaten der Olivin-Monticellit-Reihe. Naturwiss. 29 (1941) 239. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

E. Thilo, Über die Isotypie zwischen Phosphaten der allgemeinen Zusammensetzung $(Me_1)_3(Me_2)_2[PO_4]_3$ und den Silikaten der Granatgruppe. Naturwiss. 29 (1941) 239. — $Na_3Al_2[PO_4]_3$ und $Ca_3NaMg_2[PO_4]_3$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

C. W. Wolfe, Unit cell of dickinsonite. Amer. Min. 26 (1941) 204 (Vortragsreferat). — $H_2Na_4Mn_{14}(PO_4)_{12} \cdot H_2O$, Gitterkonstanten, Raumgruppe.

10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

R. Klement und F. Gembruch, Versuche über Isomorphie in der Wageritgruppe. Naturwiss. 29 (1941) 301—302. — $Ca_4As_2O_8Cl_2$, $Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$, Röntgenaufnahmen.

F. Machatschki, Synthese des Durangites $NaAlF[AsO_4]$. Z. Kristallogr. 103 (1941) 221—227, 3 Fig. — Gitterkonstanten.

P. Spiegelberg, X-ray studies on potassium antimonates. Ark. Kemi, Min., Geol. 14 A (1940) Nr. 5 1—12, 1 Fig. — $KSbO_3$ (rhomboedrische Modifikation: Typ, Gitterkonstanten; kubische Modifikation: vollständige Bestimmung), $K_3Sb_5O_{14}$, Gitterkonstanten.

11. Chromate.

12. Molybdate. Wolframate.

13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

A. Clow, H. M. Kirtan and J. M. C. Thompson, The structure of compounds containing $S-O$ and $S-Cl$ bonds. Part I. Introduction and derivatives of the $[SO_4]^{-2}$ and $[S_2O_3]^{-2}$ radicals. Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 1018—1029. Part II. Derivatives of the $[SO_3]^{-2}$ and $[S_2O_2]^{-2}$ radicals. Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 1029—1033.

R. Klement und P. Dihn, Isomorphe Apatitarten. Naturwiss. 29 (1941) 301. — $Ca_{10}Si_3S_3O_{24}F_2$, $Ca_{10}Si_3S_3O_{24}(OH)_2$, $Na_6Ca_4(SO_4)_6F_2$, Gitterkonstanten.

R. Klement und F. Gembruch, Versuche über Isomorphie in der Wageritgruppe. Naturwiss. 29 (1941) 301—302. — $LiMg_3PSO_8F_2$, $NaMg_3PSO_8F_2$, Röntgenaufnahmen.

K. S. Krishnan, Magnetic and thermal properties of crystalline copper sulphate at low temperatures. Nature

[London] 147 (1941) 87—88. — *Beziehung zur Struktur.*

J. A. Sauer and H. N. V. Temperley, A theoretical study of a possible model of paramagnetic alums at low temperatures. *Proc. Roy. Soc. London* [A] 176 (1940) 203—212, 2 Fig.

14. Selenate. Tellurate.

15. Manganate. Rhenate.

16. Chlorate.

17. Bromate. Jodate.

H. Strunz, Salesit CuJO_3OH und Olivin Mg_2SiO_4 . *Z. Kristallogr.* 103 (1941) 359—360. — *Isotypie-Betrachtung.*

18. Osmiamate. Platinat.

19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

J. Biscoe, M. A. A. Druesne und B. E. Warren, Eine Röntgenuntersuchung von Kalisilicatglas. *J. Amer. ceram. Soc.* 24 (1941) 100—102 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 452]. — *Strukturbestimmung mittels Fourieranalyse.*

F. C. Blake, Order-disorder questions and certain spinels. *Physic. Rev.* [2] 59 (1941) 477 (Vortragsreferat). — $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$.

S. H. Chao, A. Hargreaves und W. H. Taylor, Die Struktur des Orthoklas. *Mineral. Mag.* 25 (1940) 498—512 [zit. nach CZ. 111 (1940) II 728]. — *Vollständige Bestimmung.*

V. Cirilli, Über das System $\text{SiO}_2\text{-CaO-H}_2\text{O}$. *Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz.* 10 (1939) 1042—1043 [zit. nach CZ. 111 (1940) II 2282]. — *Röntgenaufnahmen.*

G. F. Claringbull, Vorkommen von Bavenit in der Schweiz. *Mineral. Mag.* 25 (1940) 495—497 [zit. nach CZ. 111 (1940) II 739]. — $\text{Ca}_4(\text{Si}_9\text{Al}_2\text{Be})\text{O}_{24}(\text{OH})_4$, *Gitterkonstanten.*

L. E. Ensminger und J. E. Gieseking, Die Adsorption von Proteinen durch Montmorillonittonen und ihre Wir-

kung auf die Basenaustauschfähigkeit. *Soil Sci.* 51 (1941) 125—132 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 723]. — *Röntgenaufnahmen.*

Th. Ernst und F. K. Drescher-Kaden, Über den „Sonnenbrand“ der Basalte. *Z. angew. Min.* 3 (1940) 73—141, 14 Fig. — *Zeolithe u. a. Silikate, Röntgenaufnahmen.*

E. P. Flint, H. F. McMurdie und L. S. Wells, Hydrothermale und Röntgenuntersuchungen der Reihe der Granate-Hydrogranate und die Beziehungen derselben zu den Hydrationsprodukten des Portlandzements. *J. Res. nat. Bur. Standards* 26 (1941) 13—33 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 857].

D. P. Grigoriev und V. N. Dubinina, Röntgenographische Untersuchung eines aus Pyroxenschmelze dargestellten Amphibols. *Mém. Soc. Russe Min.* [2] 69 (1940) 217—220, russ. mit dtsh. Zusammenf. — *Röntgenaufnahmen.*

R. N. Kirjanov, The garnets of the Palkin mineral deposits near Sverdlovsk. *Mém. Soc. Russe Min.* [2] 70 (1941) 23—45, 4 Fig., russ. mit engl. Zusammenf. — *Gitterkonstanten.*

R. Klement und P. Dihn, Isomorphe Apatitarten. *Naturwiss.* 29 (1941) 301. — $\text{Ca}_{10}\text{Si}_3\text{S}_3\text{O}_{24}\text{F}_2$, $\text{Ca}_{10}\text{Si}_3\text{S}_3\text{O}_{24}(\text{OH})_2$, *Gitterkonstanten.*

F. Machatschki, Notiz über die Entwässerung des Turmalins. *Zbl. Min. usw.* [A] 1941 135—137. — *Röntgenaufnahmen.*

I. Mende, Die Gitterkonstante von MgAl-Granat . *Zbl. Min. usw.* [A] 1941 137—139, 1 Fig. — *Gitterkonstanten, extrapolierte Wert für die reine Komponente.*

G. Möllenstedt, Messungen an den Interferenzerscheinungen im konvergenten Elektronenbündel. *Ann. Physik* [5] 40 (1941) 39—65, 16 Fig. — *Gitterkonstanten von Glimmern.*

I. Náray-Szabó, Krystallchemie der Silicate. Kém. Lapja 1 (1940) Nr. 3 1—4, ung. [zit. nach CZ. 112 (1941) I 2502].

A. Pabst, The unit cell and space group of gillespite. Amer. Min. 26 (1941) 199—200 (Vortragsreferat). — $\text{FeO} \cdot \text{BaO} \cdot 4 \text{SiO}_2$.

T. Škerlak, Adsorption des Pseudoisozyanin- $N-N'$ -diäthylchlorids am Glimmer. Kolloid-Z. 95 (1941) 265—286, 12 Fig. — *Strukturbetrachtung*.

S. P. Soloviev, Alkaline feldspars of the ancient and younger intrusions of Kabarda-Balkaria (North Caucasus) and several related problems. Mém. Soc. Russe Min. [2] 69 (1940) 206—216, 3 Fig., russ. mit engl. Zusammenf. — *Röntgenaufnahmen*.

H. Strunz, Salesit CuJO_3OH und Olivin Mg_2SiO_4 . Z. Kristallogr. 103 (1941) 359—360. — *Isotypie-Betrachtung*.

E. Thilo, Über die Isotypie zwischen Phosphaten der allgemeinen Zusammensetzung $\text{MeLi}[\text{PO}_4]$ und den Silikaten der Olivin-Monticellit-Reihe. Naturwiss. 29 (1941) 239. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen der Phosphate*.

E. Thilo, Über die Isotypie zwischen Phosphaten der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Me}_1)_3(\text{Me}_2)_2[\text{PO}_4]_3$ und den Silikaten der Granatgruppe. Naturwiss. 29 (1941) 239. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen der Phosphate*.

E. Thilo und U. Schwarz, Chemische Untersuchungen von Silicaten. XI. Mitteil.: Über weitere Versuche mit dem Pyrophyllit $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ und den Vergleich seiner Reaktionen mit denen des Talkes $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] 74 (1941) 196—204. — *Mullit, Cristobalit, MgAl_2O_4 , CuAl_2O_4* .

B. E. Warren and K. W. Hering, The random structure of chrysotile asbestos. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 925 (Vortragsreferat).

20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

21. Komplexverbindungen.

F. Hölzl, Über den Abbau der Hexazyanokobalt(3)-säure in wäßriger Lösung. Monatsh. Chem. 73 (1940) 1—19, 5 Fig. — *Komplexmodelle*.

H. B. Weiser, W. O. Milligan and J. B. Bates, The isothermal dehydration of heavy-metal iron cyanides. J. physic. Chem. 45 (1941) 701—706, 6 Fig. — *Elektronenbeugung*.

22. Organische Verbindungen.

J. Y. Beach, The electron diffraction investigation of the molecular structures of tetrahydrofuran, 2,5-dihydrofuran, furan, dioxadiene and p -dioxene. J. chem. Physics 9 (1941) 54—55.

O. Beeck, J. W. Givens and A. E. Smith, On the mechanism of boundary lubrication. I. The action of long-chain polar compounds. Proc. Roy. Soc. London [A] 176 (1940) S 58 und 177 (1940) 90—102, 9 Fig. — *Elektronenbeugung*.

C. A. Beevers and W. Hughes, The crystal structure of Rochelle salt (sodium potassium tartrate tetrahydrate — $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Proc. Roy. Soc. London [A] 177 (1941) 251—259, 3 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

P. H. Bell and W. P. Davey, An x-ray study of liquid benzene, cyclohexane and their mixtures. J. chem. Physics 9 (1941) 441—450, 8 Fig.

H. Brooks, Diamagnetic anisotropy and electronic structure of aromatic molecules. J. chem. Physics 8 (1940) 939—949, 1 Fig. — *Theoretische Untersuchung*.

G. V. Caesar and M. L. Cushing, The starch molecule. J. physic. Chem. 45 (1941) 776—790, 9 Fig. — *Molekülmodelle*.

B. L. Crawford jr. and S. R. Brinkley jr., Force constants in some organic molecules. J. chem. Physics 9 (1941) 69—75, 1 Fig.

G. C. Danielson and K. Lark-Horovitz, The structure of liquid nitromethane. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 110 (Vortragsreferat). — *Röntgen- und Elektronenuntersuchung*.

N. R. Davidson, J. A. C. Hugill, H. A. Skinner and L. E. Sutton. The electron diffraction investigation of the molecular structure of aluminium trimethyl in the vapour phase. *Trans. Faraday Soc.* **36** (1940) 1212—1225, 5 Fig. — $Al(CH_3)_3$.

L. E. Ensminger und J. E. Giese-king, Die Adsorption von Proteinen durch Montmorillonittone und ihre Wirkung auf die Basenaustauschfähigkeit. *Soil Sci.* **51** (1941) 125—132 [zit. nach *CZ.* **112** (1941) II 723]. — *Röntgenaufnahmen*.

G. Giacomello e P. Rivero, La struttura dell'ammide dell'acido solfanilico. *Gazz. chim. Ital.* **71** (1941) 209—216, 5 Fig. — *Strukturvorschlag (Fourieranalyse)*.

O. Hassel und T. Taarland, Der Aufbau des Cyclohexanmoleküls. Eine Elektroneninterferenzuntersuchung auf nichtvisueller Grundlage. *Tidsskr. Kjemi Bergves.* **20** (1940) 167—169 [zit. nach *CZ.* **112** (1941) II 870]. — C_6H_{12} .

K. Heß und H. Kießig, Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikation der Cellulose (Cellulose IV). *Z. physik. Chem.* [B] **49** (1941) 235—244, 4 Fig. — *Gitterkonstanten*.

K. Heß, H. Kießig und J. Gundermann, Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung der Vorgänge beim Vermahlen von Cellulose. *Z. physik. Chem.* [B] **49** (1941) 64—82, 16 Fig.

R. Houwink, Über die Struktur des Kautschuks. *Kolloid-Z.* **95** (1941) 303—306, 7 Fig.

F. M. Jaeger and W. Froentjes, On the resolution of β -phenyl- α -propylene-diamine into its optically-active components (3th part). *Proc. Nederl.*

Akad. Wet. **44** (1941) 354—360, 2 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

A. Johansson, X-ray studies on chloro-mercury alkyl mercaptides. *Arkiv Kemi, Min., Geol.* **18 A** (1939) Nr. 14 1—11, 4 Fig. — CH_3SHgCl , C_2H_5SHgCl , *vollständige Bestimmung*.

J. Kakinoki, The investigation of thin films of cellulose and its derivatives by electron diffraction. I. On the three halos. *Proc. physico-math. Soc. Japan* [3] **22** (1940) 1010—1016, 1 Fig.; II. On the crystalline patterns. *Proc. physico-math. Soc. Japan* [3] **22** (1940) 1017—1022, 6 Fig.

W. L. Karpow, Elektronenbeugung an Reten- und β -Methylantracen-Kristallen. *J. physik. Chem. (USSR)* **15** (1941) 577—591, 9 Fig., russ. — $C_{18}H_{18}$, $C_{15}H_{12}$, *Elektronen- und Röntgenaufnahmen, Bestätigung der bisherigen Gitterkonstanten*.

I. E. Knaggs and K. Lonsdale, The structure of melamine, $C_3N_3H_4$. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **177** (1940) 140—144, 2 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Strukturvorschlag*.

G. Knott, J. H. Schulman and A. F. Wells, On the structure of multilayers. I. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **176** (1940) 8 65 und 534—542, 3 Fig., 1 Tafel. — *Äthylstearat, Octadecylacetat, Röntgenaufnahmen*.

K. S. Krishnan, S. L. Chorghade and T. S. Ananthapadmanabhan, On an orthorhombic crystalline modification of diphenyl octatetraene. *Trans. Faraday Soc.* **36** (1940) 1153—1155. — $C_6H_5-(CH=CH)_4-C_6H_5$, *Gitterkonstanten*.

K. Lonsdale, Molecular anisotropy of urea, $CO(NH_2)_2$, and of related compounds. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **177** (1941) 272—280, 3 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Laue-Aufnahmen*.

K. Lonsdale, J. M. Robertson and I. Woodward, Structure and molecular anisotropy of sorbic acid,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Proc. Roy. Soc. London [A] 177 (1941) S 86.

M. Mathieu, Sur la cinématographie de la nitration de la cellulose par la vapeur de N^2O^5 . C. R. Acad. Sci. Paris 212 (1941) 80—81.

J. D. McCullough and G. Hamburger, The crystal structure of diphenylselenium dibromide. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 803—807, 5 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

K. H. Meyer and A. J. A. van der Wyk, Über den Feinbau der Cellulosefaser. Z. Elektrochem. 47 (1941) 353—360, 4 Fig. — *Diskussion*.

R. C. L. Mooney, X-ray structure analysis of polyvinyl alcohol. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 925 (Vortagsreferat). — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

H. Mueller, Properties of Rochelle salt. IV. Physic. Rev. [2] 58 (1940) 805—811, 4 Fig.

F. H. Müller, Über molekulare Ordnungszustände und einige durch sie bedingte Eigenschaften in makromolekularen Stoffen mit Faden- und Netzstruktur. I. II. Kolloid-Z. 95 (1941) 138—181, 306—322, 62 Fig.

F. Mussgnug, Trimethylammoniumjodid und Trimethylsulfoniumjodid. Naturwiss. 29 (1941) 256. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

A. Neuhaus, Über die anomale Mischbarkeit organischer Substanzen. (Anomale Mischkristalle IV). Z. Kristallogr. 103 (1941) 297—327, 5 Fig. — $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$, Methylrot, und $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, Phthalsäure, Gitterkonstanten. Geometrische und energetische Beziehungen in den Systemen Phthalsäure-Methylrot, Phthalsäure-Methylenblau, Blei- und Bariumnitrat-Methylenblau.

Ä. A. Ostroumow und R. I. Bornstein, Uranfällung durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Hexamethylentetramin. Betriebslab. (USSR) 8 (1939) 558—561, russ. — *Röntgenaufnahmen*.

C. M. Parshall and K. Zark-Horovitz, The structure of stretched rubber. Physic. Rev. [2] 59 (1941) 926 (Vortagsreferat).

Th. Petitpas et M. Mathieu, Etudes des structures des phases fibreuses nitrocellulose-acétates d'alcoyl, nitrocellulose-acétone. C. R. Acad. Sci. Paris 212 (1941) 52—54. — *Röntgenaufnahmen, Gitterkonstante*.

M. Prasad, M. R. Kapadia und V. C. Thakar, Elementarzelle von Kristallen von *p*-Aminobenzoesäure. J. Univ. Bombay [N. S.] 8 (1939) [zit. nach CZ. 112 (1941) I 2373]. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

M. Prasad, J. Shanker und P. N. Baljekar, Raumgruppenbestimmung von *p*-Nitrophenol (metastabil), Phenacetin und Tribenzylamin. J. Indian chem. Soc. 16 (1939) 357—363 [zit. nach CZ. 112 (1941) I 31]. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

A. Prietzschk, Röntgenuntersuchungen an unterkühltem Äthylalkohol. Z. Physik 117 (1941) 482—501, 13 Fig.

I. Schaacke, Ein neuer Zwillingsbeim Oxalsäuredihydrat $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Bemerkungen zur Struktur dieser Substanz. Z. Kristallogr. 103 (1941) 291—296, 3 Fig.

J. Shanker, P. N. Baljekar und M. Prasad, Raumgruppenbestimmung von Melaminkristallen. J. Indian chem. Soc. 16 (1939) 671—672 [zit. nach CZ. 112 (1941) I 355—356]. — *Gitterkonstanten*.

T. Škerlak, Adsorption des Pseudoisozyanin-*N-N'*-diäthylchlorids am Glimmer. Kolloid-Z. 95 (1941) 265—286, 12 Fig. — *Strukturbetrachtung*.

H. A. Skinner and L. E. Sutton, The electron diffraction investigation of the molecular structure of di-lead-hexamethyl. Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 1209—1212, 2 Fig. — $\text{Pb}_2(\text{CH}_3)_6$.

O. Specchia e G. Papa, Diffrazione elettronica e struttura molecolare della

naftalina. *Nuovo Cimento* [N. S.] 18 (1941) 102—113, 3 Fig., 1 Tafel.

E. Stenhagen, On the structure of multilayers and the relation between optical and mechanical thickness and X-ray spacing. *Ark. Kemi, Min., Geol.* 14 A (1940) Nr. 11 1—12, 2 Fig.

J. Syrkin and M. Diatkina, The structure of the naphthalene molecule. *Acta physicochim.* (URSS) 14 (1941) 105—118. — *Theoretische Betrachtung.*

V. C. Thakar, M. R. Kapadia and M. Prasad, Bestimmung der Raumgruppe der Kristalle von *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzoesäuren. *J. Indian chem. Soc.* 17 (1940) 555—564 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 26]. — *Gitterkonstanten.*

M. Ulmann und K. Hess, Über den Einfluß von morphologischer Struktur und Gitterbauzustand auf die Reaktions- und Aktivitätseigenschaften der Cellulose (System Cellulose-HCl flüssig). *Ber. Dtsch. chem. Ges.* [B] 74 (1941) 1465—1473, 3 Fig.

E. Wiegel, Über eine neue kristallisierte Stärkefraktion und die Röntgen-diagramme der Stärke. *Z. physik. Chem.* [A] 188 (1941) 137—159, 10 Fig.

23. Biologisch wichtige Substanzen.

F. L. Barrows, Lamellenstruktur von Zellulosemembranen in Baumwollfasern. *Contr. Boyce Thompson Inst.* 11 (1940) 161 [zit. nach *Kolloid-Z.* 95 (1941) 254]. — *Röntgenaufnahmen.*

D. Dervichian; Interprétation de la dénaturation et des propriétés physicochimiques des protéines. *C. R. Acad. Sci. Paris* 212 (1941) 86—88.

E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Über den Aufbau der Wolle und deren Reaktionsfähigkeit. *Kolloid-Z.* 95 (1941) 81—82, 1 Fig. — *Röntgenaufnahmen.*

E. Junker, Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. *Kolloid-Z.* 95 (1941) 213—250, 19 Fig. — *Röntgenaufnahmen von Diozanlignin.*

J. R. Loofbourow, Borderland problems in biology and physics. Part I. Application of physical methods to the investigation of biological and biochemical problems. *Rev. modern Physics* 12 (1940) 267—358, 23 Fig.

F. H. Müller, Fadenentstehung, Fadeneigenschaften und molekulare Struktur. (Molekularphysikalische Betrachtungen über den Spinnprozeß). *Physik. Z.* 42 (1941) 123—128, 4 Fig.

W. A. Sisson and W. R. Saner, The effect of the temperature and the concentration of sodium hydroxide on the x-ray diffraction behavior of raw and of degraded cotton. *J. physic. Chem.* 45 (1941) 717—730, 4 Fig.

H. Tazaki, K. Tamura and I. Tatibana, X-ray examination of cholesterol crystals of gallstones. *J. Sci. Hiroshima Univ.* [A] 11 (1941) 103—113, 22 Fig.

24. Technisches. Materialprüfung.

O. Beeck, J. W. Givens and A. E. Smith, On the mechanism of boundary lubrication. I. The action of long-chain polar compounds. *Proc. Roy. Soc. London* [A] 176 (1940) S 58 und 177 (1940) 90—102, 9 Fig. — *Elektronenbeugung.*

C. Drotschmann, Einführende Betrachtungen über die Anwendung von Röntgenstrahlen für batterietechnische Rohstoffuntersuchungen. *Batterien* 8 (1940) 1063—1066, 1079—1082, 1090—1092 [zit. nach CZ. 112 (1941) I 1205].

H. Gärtner, Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an Porzellanstaubungen. IV. *Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg.* 10 (1940) 151 [zit. nach *Kolloid-Z.* 95 (1941) 253].

F. H. Müller, Fadenentstehung, Fadeneigenschaften und molekulare Struktur. (Molekularphysikalische Betrachtungen über den Spinnprozeß). *Physik. Z.* 42 (1941) 123—128, 4 Fig.

E. C. Pitzer and J. C. W. Frazer, The physical chemistry of hopcalite ca-

talysts. J. physic. Chem. **45** (1941) 761—776, 4 Fig. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen*.

Th. Rutenbeck, Über Werkstoffzerstörung durch Kavitation am Schwinggerät. Z. Metallk. **33** (1941) 145—152, 28 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

W. A. Sisson and W. R. Saner, The effect of the temperature and the concentration of sodium hydroxide on the x-ray diffraction behavior of raw and of degraded cotton. J. physic. Chem. **45** (1941) 717—730, 4 Fig.

25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

V. Cirilli und A. Giannone, Über die Konstitution von feuerfesten Erden aus den Gegenden von Civitacastellana, Fiano Romano und Roccastrada. Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **11** (1940) 978—984 [zit. nach CZ. **112** (1941) I 2644]. — *Röntgenaufnahmen*.

Th. Ernst und F. K. Drescher-Kaden, Über den „Sonnenbrand“ der

Basalte. Z. angew. Min. **3** (1940) 73—141, 14 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

M. Fenoglio e E. Sanero, I giacimenti di magnesite delle Prealpi Piemontesi. Periodico Min. **12** (1941) 83—111, 7 Tafeln. — *Röntgenaufnahmen (Serpentin, Magnesit)*.

R. E. Grim, Petrographische und keramische Eigenschaften pennsylvanischer Schiefer aus Illinois. J. Amer. ceram. Soc. **24** (1941) 23—28 [zit. nach CZ. **112** (1941) I 3063]. — *Röntgenaufnahmen*.

A. Michel-Lévy et J. Wyart, Transformation de verres naturels en roches cristallines par recuit sous haute pression de gaz et de vapeur d'eau. C. R. Acad. Sci. Paris **212** (1941) 89—91. — *Röntgenaufnahmen*.

□ I. D. Ssedletzki, Röntgenographische Tabellen zur Bestimmung von kolloiden Bodenmineralien. Moskau-Leningrad, Verlag Akad. Wiss. USSR **1941** [zit. nach CZ. **112** (1941) I 2923].

Abkürzung: CZ. = Chem. Zentralblatt.

Anmerkung: Mit dem Elektronenmikroskop untersuchte Substanzen sind im II. Speziellen Teil nicht erwähnt.

Untersuchungen zum Problem des metamikten Zustandes¹⁾.

Von A. Faessler in Halle (Saale).

I. Einleitung.

1. Allgemeines.

Zahlreiche Minerale der seltenen Erden und der Metallsäuren treten in einem eigentümlichen, anscheinend amorphen Zustand auf, für den Brögger die Bezeichnung »metamikt« eingeführt hat²⁾. Sie bilden glasartige Massen mit muscheligem Bruch, die sich als röntgenamorph erweisen; sie unterscheiden sich von anderen amorphen Mineralen aber dadurch, daß sie nicht selten wohlausgebildete Kristallflächen zeigen. Man muß also annehmen, daß sie ursprünglich kristallisiert waren und erst nachträglich in den ungeordneten Zustand übergegangen sind. Diese Umwandlung wurde gelegentlich damit erklärt, daß das kristallisierte Mineral infolge einer Temperaturerhöhung der Umgebung über den Schmelzpunkt erhitzt worden sei, und daß bei der nachfolgenden Abkühlung die amorphe Form sich aus der schmelzflüssigen gebildet habe. Indessen erscheint diese Deutung auf Grund des Vorhandenseins der Kristallflächen nicht haltbar. Vielmehr beweist die Erhaltung der äußeren Form des ursprünglichen Kristalls, daß der Übergang von der kristallisierten in die amorphe Form bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes vor sich gegangen ist: Der amorphe Körper hat sich unmittelbar aus dem kristallisierten gebildet. Man hat es also hier offenbar mit einem Übergang zu tun, der sonst nur auf dem Umweg über die flüssige Phase beobachtet wird.

Die meisten Minerale der seltenen Erden finden sich sowohl im kristallisierten wie im metamikten Zustand. Dabei kommt gelegentlich an einem bestimmten Fundort nur die kristallisierte Form vor, während an einem anderen nur die metamikte Form auftritt; es gibt jedoch auch Fälle, wo am selben Fundort beide Formen nebeneinander vorkommen. Einige Minerale der seltenen Erden kommen nur in kristallisierter Form vor, während Alvit anscheinend stets metamikt ist³⁾.

1) Habilitationsschrift.

2) W. C. Brögger, Z. Kristallogr. **16** (1890) 1; **25** (1890) 427.

3) V. M. Goldschmidt, Gechemische Verteilungsgesetze III, S. 51, Kristiania 1924.

In der Tabelle I sind die Minerale, die metamikt bzw. kristallisiert und metamikt vorkommen, ihrer chemischen Zusammensetzung nach aufgeführt. Die Tabelle II enthält diejenigen Minerale, bei denen der metamikte Zustand bis jetzt nicht beobachtet worden ist¹⁾.

Tabelle I. Minerale der seltenen Erden, die metamikt bzw. kristallisiert und metamikt vorkommen.

	Name	Chemische Zusammensetzung
Silikate	Orthit	$H(Ca, Fe)_2(Al, Ce)_3Si_2O_{12}$
	Gadolinit	$FeBe_2(YO)_3(SiO_4)_2$
	Thalenit	$H_2Y_4Si_4O_{15}(+ He)$
Niobate u. Tantalate	Fergusonit	$(Y, Er)(Nb, Ta)O_4$
	Sipylit	wie Fergusonit
	Risörit	$Nb_2O_5, Ta_2O_5, TiO_2, (Y, Er)_2O_3, (Ce, Nd, La)_2O_3, CaO, (+ SnO_2, ThO_2, UO_2, PbO, CO_2)$
	Yttrotantalit	$(Y, Ce, Er)_4[(Ta, Nb)_2O_7]_3(+ CaO, UO_2, WO_3, FeO, CaO, H_2O)$
	Samarskit	$(Fe, Ca, UO_2)_3(Y, Ce)_2(Nb, Ta)_6O_{21}(+ Sn, W, Zr, Th)$
Titanoniobate	Euxenit	$Nb_2O_5, TiO_2, ZrO_2, Y_2O_3, Er_2O_3, Ce_2O_3, UO_2, FeO, H_2O$
	Polykras	$Nb_2O_5, Ta_2O_5, TiO_2, Y_2O_3, Er_2O_3, Ce_2O_3, UO_2, FeO, H_2O$
	Blomstrandin	$Nb_2O_5, Ta_2O_5, TiO_2, UO, FeO, CaO, H_2O$
	Polymignit	$Nb_2O_5, Ta_2O_5, ZrO_2, TiO_2, ThO_2, SnO, (Y, Er)_2O_3, Ce_2O_3, (La, Di)_2O_3, Fe_2O_3, FeO, CaO, H_2O$
	Pyrochlor	$Nb_2O_5, TiO_2, ThO_2, Ce_2O_3, CaO, FeO, UO, MgO, Na_2O, F$
Komplexe Borsilikate	Tritomit	$2(H_2, Na_2, Ca)SiO_3 \cdot (Ce, La, Di, Y)BO_3 \cdot H_2(Ce, Th)O_2F_2 + (Ta, Zr, Fe)$
	Cappelinit	$3BaSiO_3 \cdot 2Y_2[SiO_3]_2 \cdot 5YBO_3$
	Melanocerit	$12(H_2, Ca)SiO_3 \cdot 3(Y, Ce)BO_3 \cdot 2H_2(Th, Ce)O_2F_2 \cdot 8(Ce, La, Di)OF$
	Karyocerit	$6(H_2, Ca)SiO_3 \cdot 2(Ce, Di, Y)BO_3 \cdot 3H_2(Ce, Th)O_2F_2 \cdot 2LaOF$
	Eukolit	$(Na, K, H)_{13}(Ca, Fe)_6(Si, Zr)_{20}O_{52}Cl(+ Nb_2O_5)$
	Eudialyt	$(Na, K, H)_{13}(Ca, Fe)_6(Si, Zr)_{20}O_{52}Cl$
Zirkongruppe	Thorit	$ThSiO_4$
	Zirkon	$ZrSiO_4$
	Malakon (Cyrtolith)	$ZrSiO_4 \cdot H_2O(+ UO, Y_2O_3, Er_2O_3, Ce_2O_3)$
	Alvit	$ZrSiO_4(+ Hf)$

1) Die Tabellen I und II sind aus den Arbeiten von Brögger und Goldschmidt (Fußnote 2 und 3 auf S. 81) zusammengestellt; chemische Zusammensetzung der Minerale nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl. 1923.

Tabelle II. Minerale der seltenen Erden, die bisher nur in kristallisiertem Zustand gefunden wurden.

	Name	Chemische Zusammensetzung
Silikate	Thortveitit	$(Sc, Y)_2Si_2O_7$
Niobate u. Tantalate	Columbit Stibiotalantalit	$(Fe, Mn)[(Nb, Ta)O_3]_2$ $(Ta, Nb)SbO_4$
Phosphate	Xenotim Monazit	$(Y, Er, Ce)PO_4(+SiO_2, ThO_2, UO_2, SO_3)$ $(La, Ce, Nd, Pr)PO_4$, mit $Th_3(PO_4)_4$
Oxyde	Thorianit Bröggerit	$(Th, U)O_2(+Oxyde \text{ von } Ce, La, Di, Pb, Fe)$ $(U, Pb)_3 \cdot [UO_2]_2(+ThO_2, Nb_2O_5, Y_2O_3, La_2O_3, He)$
Fluoride	Yttrifluorit Bastnäsit	$(Ca_2, Y, Ce_2, Er_2)F_6$ $[(Ce, La, Di)F]CO_3$

2. Die wichtigsten Eigenschaften der metamikten Minerale.

Im folgenden werden zunächst die wichtigsten Ergebnisse der älteren Untersuchungen an metamikten Mineralen zusammengestellt, da sie zum Teil in nicht leicht zugänglichen Zeitschriften veröffentlicht sind; manche der unten beschriebenen Eigenschaften sind nur als gelegentliche Beobachtungen im Rahmen anderer Untersuchungen mitgeteilt worden¹⁾.

Wie bereits erwähnt wurde, zeigen die metamikten Minerale häufig mehr oder weniger gut ausgebildete Kristallflächen. Sie sind jedoch von den kristallisierten, nicht umgewandelten Mineralen meist schon bei oberflächlicher Betrachtung zu unterscheiden, da sie einen muscheligen Bruch aufweisen und an den frischen Bruchflächen ein ausgesprochen glasartiges Aussehen zeigen. Das Material ist meist spröde und läßt sich leicht mit dem Hammer zerschlagen. Neben den glasischen Massen finden sich häufig auch noch krümelige Anteile, die schon durch leichten Druck zu einem groben Pulver zerfallen. Diese krümeligen Massen zeigen die charakteristischen Erscheinungen des metamikten Minerals nicht. Sie stellen wahrscheinlich ein Verwitterungsprodukt dar und werden im folgenden außer Betracht gelassen, da sie mit der metamikten Umwandlung offenbar nichts zu tun haben.

Bei der Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop erweist sich das metamikte Material als isotrop. Die Doppelbrechung ist völlig aufgehoben, oder, wie in manchen Fällen, stark vermindert. Mügge²⁾ berichtet, daß oft Teile verschieden starker Doppelbrechung aneinander grenzen, wobei aber die optische Orientierung in allen Teilen gleich ist. Die Untersuchung mit Röntgenstrahlen ergibt ebenfalls³⁾, daß die metamikten Minerale trotz der äußeren Kristallformen ungeordnete amorphe Körper sind.

1) Bezüglich der älteren Literatur vgl. die umfassende Untersuchung von O. Mügge, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1922, 721 u. 753.

2) A. a. O.

3) Vgl. z. B. Küstner, Z. Physik 10 (1922) 41.

Beim Erhitzen auf mehrere hundert Grad werden die metamikten Minerale kristallin, was sich durch das Auftreten der optischen Anisotropie äußert — mit der der Kristallform entsprechenden Orientierung — und ferner durch das Wiederauftreten von Röntgeninterferenzen.

Die Rückbildung des kristallisierten Zustandes aus dem metamikten ist von einer charakteristischen Erscheinung begleitet. Bei dem Umwandlungsvorgang wird eine beträchtliche Wärmemenge frei, die bei einer Anzahl der metamikten Minerale so groß ist, daß ein lebhaftes Aufglühen des Materials beobachtet wird. Diese charakteristische Erscheinung ist besonders von Liebisch eingehender studiert worden, auf dessen Versuche unten näher eingegangen wird.

Die Dichte der metamikten Minerale schwankt in weiten Grenzen und ist im allgemeinen kleiner als die der kristallisierten Form. In der Tabelle III sind einige

Tabelle III. Dichte einiger metamikter Mineralien vor und nach dem Glühen¹⁾.

Mineral	Dichte		Unterschied
	vor dem Glühen	nach dem Glühen	
Zirkon	4,043	4,318	— 0,275
	4,166	4,526	— 0,360
	4,176	4,500	— 0,324
	4,183	4,534	— 0,351
Gadolinit (Hitterö)	4,35	4,63	— 0,28
	4,51	4,73	— 0,22
	4,47	4,62	— 0,15
Gadolinit (Ytterby)	4,108	4,319	— 0,211
	4,206	4,299	— 0,093
	4,29	4,52	— 0,23
Orthit (Fitle Fjeld) (Hitterö)	3,65	3,94	— 0,29
	3,50	3,60	— 0,10
	3,485	3,617	— 0,132
	3,452	3,580	— 0,128
Aeschynit (Fundort ?)	4,685	4,793	— 0,108
Samarskit, Miask	5,715	5,374	+ 0,341
Fergusonit (Fundort ?)	5,619	5,375	+ 0,244

Zahlen zusammengestellt. Besonders große Dichteunterschiede werden beim Zirkon beobachtet; die normalen Zirkone haben die Dichte 4,7, während bei den leichtesten Zirkonen die Dichte unterhalb 4,0 liegt. Bei einigen Mineralen, z. B. dem Samarskit und Fergusonit, ist die Dichte der metamikten Form größer als die der kristallisierten.

1) Messungen verschiedener Autoren. Entnommen aus O. Mügge, a. a. O. und Th. Liebisch, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. 20 (1910) 350.

Die chemische Zusammensetzung der metamikten und der natürlich vorkommenden kristallisierten Modifikation eines Minerals ist im wesentlichen dieselbe. Einige Autoren geben an, daß die metamikte Form einen höheren Wassergehalt aufweist, als die kristallisierte; der Wassergehalt schwankt jedoch und scheint keiner stöchiometrischen Formel zu entsprechen. Die Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Säuren soll bei der metamikten Form geringer sein als bei der kristallisierten Verbindung.

Es muß hier betont werden, daß die Beobachtungen, die oben zusammengestellt sind, meist nur an einem oder einigen wenigen Mineralien gemacht wurden. Häufig sind die Beobachtungen summarisch wiedergegeben, so daß nicht zu ersehen ist, an welchem Mineral eine bestimmte Eigenschaft festgestellt worden ist, und an welchem nicht. Mit diesem Vorbehalt sind die Angaben zu verstehen. Es erscheint wesentlich, auf diese Tatsache hinzuweisen, weil der Zusammenhang zwischen den verschiedenen charakteristischen Eigenschaften der metamikten Minerale nur locker zu sein scheint, soweit sich dies aus dem vorliegenden Material entnehmen läßt¹⁾.

3. Ziel der vorliegenden Untersuchungen.

Es ist verständlich, daß die Frage nach dem Wesen und den Ursachen dieses merkwürdigen Zustandes häufig gestellt und diskutiert worden ist. Die Frage, die sich an erster Stelle aufdrängt, ist folgende: Die beim Erhitzen mit großer Wärmeentwicklung einsetzende Rückbildung des kristallisierten Zustandes zeigt, daß der metamikte Zustand der energiereichere, also un stabile Zustand ist. Dasselbe gilt von allen natürlichen und künstlichen amorphen glasigen Stoffen, doch ist bei diesen das Zustandekommen der glasigen Form verständlich. Sie haben sich durch mehr oder weniger schnelle Abkühlung der Schmelze gebildet, wobei infolge geringer Kristallisationsfähigkeit die Kristallbildung ausblieb. Von den metamikten Mineralen wissen wir nun aber, daß sie sich ursprünglich in dem stabilen kristallisierten Zustand befunden haben. Was hat sie veranlaßt, in den un stabilen amorphen Zustand überzugehen, und woher haben sie die dazu nötige, offenbar recht erhebliche Energie bezogen?

Zu diesen Fragen sind verschiedene Anschauungen geäußert worden, die hier kurz erwähnt werden sollen. Brögger sieht die Ursache der Bildung des metamikten Zustandes in einer sekundären Wasseraufnahme des Kristalles, da das metamikte Mineral, wie erwähnt, oft einen höheren Wassergehalt hat, als das kristallisierte. Mügge bringt die geologische Umbildung der Minerale der seltenen Erden mit ihrem Gehalt an radioaktiven Elementen in Zusammenhang, ausgehend von der durch die pleochroitischen Höfe bekannten Tatsache, daß die α -Strahlen eine das Kristall-

1) Vgl. hierzu aber: O. Weigel, Zirkone von Mogok und Ceylon. Universität s-verlag von Robert Noske, Leipzig 1938.

gitter zerstörende Wirkung haben. Dieser Gedanke wurde von Goldschmidt¹⁾ aufgenommen und modifiziert, indem er annahm, daß die Voraussetzung für die gitterzerstörende Wirkung der α -Strahlen eine gewisse Schwäche der chemischen Bindung in dem betreffenden Kristall sei.

Diese Anschauungen, auf die im III. Teil zurückzukommen sein wird, sind indessen mehr oder weniger hypothetischer Natur und knüpfen an die oben beschriebenen, im ganzen qualitativen Beobachtungen an. Insbesondere sind die Anschauungen von Goldschmidt, die neueren Datums sind, nicht durch Versuche oder quantitative Betrachtungen erhärtet.

Um die aufgeworfenen Fragen ihrer Lösung näherzubringen, schien es daher nötig, das vorliegende Tatsachenmaterial durch quantitative Untersuchungen zu ergänzen. Vor allem schien es wichtig, einmal den Einfluß der metamikten Umwandlung auf den Energieinhalt eines Minerals zu bestimmen und die bei der Rückbildung des kristallisierten Zustandes auftretende Wärmetönung zu ermitteln. Auf Grund des lebhaften Verglimmens bei der Rückbildung ist zu schließen, daß diese Wärmetönung recht erheblich ist, doch ist nie der Versuch gemacht worden, sie zu bestimmen.

Der gesamte Energieinhalt U eines Körpers läßt sich berechnen, wenn der Verlauf der wahren spezifischen Wärmen c_p in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt ist. Er ergibt sich als Integral der spezifischen Wärmen über den gesamten Temperaturbereich. Es wäre also z. B. möglich, durch Messung der wahren spezifischen Wärmen eines metamikten Minerals vor und nach dem Verglühen die Energieinhalte U und U' der amorphen und der kristallisierten Form zu bestimmen. Die Differenz $U - U'$ würde die Wärmetönung bei der Umwandlung ergeben.

Es wäre bei diesem Verfahren nötig, die spezifischen Wärmen bis zu sehr tiefen Temperaturen zu messen, da es sich gezeigt hat, daß es unzulässig ist, aus den Messungen bei höheren Temperaturen bis zu $T = 0$ einfach zu extrapolieren, denn gerade bei tiefen Temperaturen treten oft Besonderheiten im Verlauf der spezifischen Wärmen auf. Messungen im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs sind jedoch nicht in jedem Institut ausführbar. Andererseits bietet auch die Messung der wahren spezifischen Wärmen bei höheren Temperaturen bei so schlecht wärmeleitenden Substanzen, wie es diese Minerale sind, sehr erhebliche Schwierigkeiten.

Wir beschränken uns deshalb in dieser Untersuchung zunächst darauf, den Wärmeinhalt eines metamikten Minerals vor und nach dem Verglimmen zwischen 20° und Temperaturen bis zu 600° zu messen. Im Verlauf der Untersuchung ergab sich dann die Möglichkeit, die Wärmetönung des Rückbildungsvorganges bei einem metamikten Mineral direkt zu bestimmen.

Das für die genannten thermischen Messungen auszuwählende Mineral sollte die Merkmale der metamikten Umbildung möglichst ausgeprägt

1) A. a. O.

zeigen, denn nur dann konnten gut feststellbare Unterschiede des Wärmeinhaltes der beiden Formen und eine leicht meßbare Wärmetönung bei der Rückbildung erwartet werden. Um ein geeignetes Mineral zu finden, wurde zunächst eine Reihe von Vorversuchen mit Gadolinit vom Fundort Hitterö und mit Fergusonitproben unbekannter Herkunft angestellt. Die eigentlichen Messungen wurden mit Gadolinit von Ytterby ausgeführt, der sich am geeignetsten erwies.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst einige Vorversuche beschrieben, in deren Verlauf eine Beobachtung gemacht wurde, die in verschiedener Hinsicht von Bedeutung ist.

II. Experimentelles.

1. Orientierende Versuche mit Fergusonit und Gadolinit von Hitterö.

Die Mineralien lagen in erbsengroßen Stücken vor; einige größere Stücke zeigten deutliche Kristallflächen, -kanten und -ecken. Die Farbe ist bei allen pechschwarz. Das Material ist spröde; es läßt sich leicht mit dem Hammer zerschlagen und im Diamantmörser pulverisieren. Schon bei oberflächlicher Betrachtung erkennt man den metamikten Charakter der genannten Minerale an den muscheligen Bruchflächen, die ein ausgesprochen glasigglänzendes, asphaltähnliches Aussehen haben.

Die charakteristische Erscheinung des Verglimmens beim Erhitzen läßt sich am besten auf folgende Weise zeigen: Der Boden eines kleinen hohen Porzellantiegels wird über dem Gebläse auf Rotglut erhitzt. Nun wirft man mit der Pinzette ein Stückchen eines metamikten Minerals in den Tigel. Nach einigen Sekunden beginnt das Verglimmen an einer Stelle, die in Berührung mit dem Boden des Tiegels ist. Von hier aus läuft das Verglimmen schnell, aber mit scharfer Begrenzung gegen das noch nicht umgewandelte Material über das ganze Stück hinweg.

Das Verglimmen ist am deutlichsten beim Gadolinit von Ytterby zu beobachten. Dieses Mineral erglüht hellweiß, wenn der Tiegel eine Temperatur von etwa 800° hat. Beim Gadolinit von Hitterö ist die Lichterscheinung nicht ganz so stark, während sie beim Fergusonit wesentlich schwächer, aber immer noch deutlich zu sehen ist. Einzelne Bruchstücke eines größeren Stückes eines Minerals zeigen geringe Unterschiede in der Helligkeit des Verglimmens.

Nach dem Verglühen zeigt das Material eine graubraune Farbe. Oft bleibt die äußere Form erhalten, manche Stücke blähen sich beim Ver-

glühen sehr stark auf. Die verglühte Substanz ist locker und fällt schon bei leichtem Druck zu einem Pulver zusammen.

Das Verglimmen ist nicht auf eine chemische Reaktion, an der sich etwa der Sauerstoff der Luft beteiligt, zurückzuführen. Dies läßt sich ohne weiteres zeigen, indem man die Mineralproben in einem evakuierten oder mit einem inerten Gas gefüllten Quarzrohr erhitzt; man beobachtet dann das Verglimmen in gleicher Weise wie an Luft.

Der Gewichtsverlust des Gadolinites und Fergusonites beim Verglimmen ist gering; auch bei längerem Glühen über dem Gebläse ist er wenig mehr als 1⁰/₁₀₀.

Liebisch¹⁾ hat verschiedene metamikte Minerale bezüglich ihres Verhaltens beim Erhitzen miteinander verglichen. Er beschickte Porzellantiegel mit etwa 20 g der pulverisierten Mineralien und erhitzte sie in einem elektrischen Ofen, wobei mit zwei Thermoelementen die Temperatur im Innern des Tiegels und im Ofenraum in der Nähe des Tiegels zeitlich verfolgt wurde. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug ca. 30°/min, die Temperatur wurde von 10 zu 10 sec abgelesen. Untersucht wurden Gadolinit, Samarskit, Aeschynit, Pyrochlor und verschiedene andere metamikte Mineralien. Die Zeittemperaturkurven, die Liebisch erhielt, zeigen bei einer bestimmten Temperatur ein mehr oder weniger ausgeprägtes Steilerwerden, das durch die freiwerdende Umwandlungswärme verursacht wird. Der steile Anstieg der Erhitzungskurve erfolgt für die verschiedenen Mineralien bei verschiedenen Temperaturen, die zwischen 450 und 750° liegen. Bei weitem am ausgeprägtesten ist der Anstieg beim Gadolinit von Ytterby, bei dem die Temperatur des Minerals infolge der Wärmeentwicklung weit über die Ofentemperatur ansteigt, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß auch das Verglimmen bei diesem Mineral am intensivsten ist. Bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 4° in 10 sec vor dem Verglimmen stieg die Temperatur beim Einsetzen desselben in 10 sec von 750 auf 1080°, während die Ofentemperatur 810° betrug. Bei schwach verglimmenden Mineralien, wie z. B. Samarskit, Aeschynit u. a. ist der steilere Temperaturanstieg entsprechend weniger ausgeprägt.

Die Höhe des steilen Anstieges in der Zeittemperaturkurve stellt also offenbar ein wenn auch nur grobes Maß für die Wärmetönung bei der Rückbildung dar. Nun wurde bereits darauf hingewiesen, daß verschiedene Proben eines Minerals verschieden stark isotropisiert sein können. Zum Aussuchen des am stärksten isotropisierten Materials schien also die Aufnahme einer Zeittemperaturkurve eine geeignete und einfache Methode zu sein, denn je ausgeprägter der plötzliche Anstieg in der Er-

1) S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. 20 (1910) 350.

hitzungskurve ist, desto stärker muß auch das betreffende Material isotropisiert sein. Zudem schien diese Methode zuverlässiger als die etwas subjektive Methode der visuellen Beobachtung des Verglimmens.

Die Aufnahme der Zeittemperaturkurve erfolgte entsprechend dem Verfahren von Liebisch, indem das pulverisierte Material in einem Porzellantiegel im elektrischen Ofen erhitzt wurde. Die Temperatur wurde mit einem Pt-Rh-Thermoelement verfolgt, dessen Lötstelle direkt in das Pulver eintauchte. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug etwa 5°/min. Es wurden nur etwa 1—2 g Substanz pro Versuch verwandt, da die Menge der metamikten Mineralien beschränkt war.

Untersucht wurde zunächst Gadolinit vom Fundort Hitterö (Gadolinit von Ytterby stand anfangs nicht zur Verfügung). Das Ergebnis war negativ, d. h. die Zeittemperaturkurven zeigten zwischen Zimmertemperatur und 900° einen völlig gleichmäßigen Verlauf ohne die geringste Andeutung eines Knickes. Dabei war das Material zweifellos stark metamikt, denn kleinere Probestücke des Materials zeigten ein lebhaftes Verglimmen, wenn sie in einen heißen Tiegel gebracht wurden. Einen ebenfalls gleichmäßigen Temperaturanstieg ergaben Erhitzungsversuche mit Fergusonit. — Das Ausbleiben des von Liebisch gefundenen Knickpunktes könnte man auf folgende Weise erklären: Beim kompakten Mineral läuft die Umwandlung, wenn sie erst einmal an einer Stelle eingeleitet ist, infolge der Wärmeentwicklung von selbst durch das ganze Stück hindurch; die gesamte Umwandlung erfolgt also in kurzer Zeit. Beim lockeren Pulver schreitet die Umwandlung nach Maßgabe der (verhältnismäßig langsamen) äußeren Erhitzung langsam von außen nach innen fort und erstreckt sich somit über einen größeren Zeitraum; hier würde sich die Umwandlungswärme nicht durch einen Knick in der Erhitzungskurve bemerkbar machen. Zur Prüfung dieser Annahme wurden an Stelle des Pulvers Pastillen und kompakte Stücke verwandt, in die die Lötstelle des Thermoelementes mittels einer Bohrung eingeführt wurde. Indessen ergaben sich auch hier völlig kontinuierlich ansteigende Temperaturzeitkurven.

Einige Beobachtungen legten schließlich eine andere Erklärung nahe. Es hatte den Anschein, als ob sich die Umwandlung aus dem metamikten in den kristallisierten Zustand nicht nur bei höherer Temperatur momentan unter Aufglühen, sondern auch schon bei mittleren Temperaturen langsam und infolgedessen ohne Lichterscheinung vollzöge. Diese Vermutung ließ sich leicht nachprüfen: Ein größeres Stück Gadolinit wurde in mehrere kleinere Stückchen zerschlagen. Zahlreiche kleine Splitterchen wurden auf die Intensität ihres Verglimmens geprüft und zeigten, daß die Probe stark und gleichmäßig metamikt war. Nun wurden jeweils

einige Stückchen in einem Tiegel im elektrischen Ofen 15—20 Minuten auf bestimmten Temperaturen gehalten und danach wieder erkalten gelassen. Die Temperaturen wurden so gewählt, daß die Stücke noch kein Verglimmen zeigten; sie wurden während der ganzen Zeit beobachtet. Dieses »getemperte« Material wurde nunmehr in einem ca. 800° heißen Tiegel in der üblichen Weise auf die Intensität seines Verglimmens untersucht. Das Ergebnis ist in der Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV. Einfluß der Vorerhitzung auf die Intensität des Verglimmens.

Temperatur bei der Vorerhitzung	Zeitdauer in Min.	Verglimmen bei 800°
350°	15	unverändert hell
510°	18	unverändert hell
590°	19	etwas schwächer
650°	15	kaum wahrnehmbar

Während die bei 350° und 510° vorerhitzten Proben das gewöhnliche helle Verglimmen zeigten, war bei den auf 590° und 650° vorerhitzten Proben das Verglimmen schwächer bzw. kaum wahrnehmbar.

Der Versuch zeigt einwandfrei, daß der Übergang vom metamikten in den kristallisierten Zustand nicht nur bei höheren Temperaturen momentan unter Aufglühen erfolgt, sondern auch langsam bei tieferen Temperaturen ohne Aufglühen.

Dieses Ergebnis erklärt das Ausbleiben eines Knickes in der Erhitzungskurve. Bei der langsamen Temperatursteigerung (ca. 4°/min) erfolgt die Umwandlung langsam und in einem größeren Temperaturintervall, so daß sie sich in der Erhitzungskurve nicht mehr bemerkbar macht.

In der Tat wurden bei schnellerem Erhitzen sowohl für den Gadolinit von Hitterö wie für Fergusonit Kurven erhalten, welche die Wärmeentwicklung bei der Umwandlung durch einen plötzlichen steileren Anstieg deutlich zeigen. In der Fig. 1 ist das Ergebnis für den Gadolinit von Hitterö dargestellt. Das pulverisierte Mineral war zu einer Pastille gepreßt, in der die Lötstelle des Thermoelementes steckte. Der elektrische Ofen wurde sehr schnell auf eine Temperatur von nahezu 800° gebracht. Während die Temperatur im Bereich von 500—700° in 10 sec um rund 50° zunimmt, steigt sie in derselben Zeit oberhalb von 700° um das doppelte an und geht wesentlich über die Endtemperatur des Ofens hinaus (Kurve I).

Die Wiederholung des Versuches mit dem umgewandelten Material ergibt eine glatte Erhitzungskurve (Kurve II).

Während also die schnelle Umwandlung des metamikten Minerals in das kristallisierte im Falle des Gadolinit von Hitterö bei einer Temperatur von über 700° eintritt — charakterisiert durch das seit langem bekannte Verglimmen — zeigen die oben beschriebenen Versuche, daß die Umwandlung auch schon bei wesentlich tieferen Temperaturen erfolgt. Bei 650° ist die Umwandlung in einer Zeit von 15 Minuten offenbar schon weit fortgeschritten, und noch bei 590° ist sie in derselben Zeit feststellbar.

Es wäre von Interesse, diese Verhältnisse nach noch tieferen Temperaturen mit wesentlich längeren Versuchszeiten auszudehnen, wobei der Fortschritt der Rückbildung sich, genauer als es oben geschehen ist, etwa durch Messung der Dichte oder besser röntgenographisch verfolgen ließe.

Denn derartige Versuche erlauben es, Aussagen über das Temperaturgebiet zu machen, in welchem die geologische Umbildung des kristallisierten Minerals in das metamikte stattgefunden hat. Für den untersuchten Gadolinit von Hitterö können wir auf Grund der obigen Ergebnisse aussagen, daß die metamikte Form bei Temperaturen unter 590° entstanden ist, und daß auch nachträglich keine Erhitzung bis zu dieser Temperatur stattgefunden hat, denn sonst hätte sich der kristallisierte Zustand zurückgebildet. Durch analoge Versuche, die über Wochen und Monate auszudehnen wären, ließe sich vermutlich die obere Grenztemperatur für die Entstehung des metamikten Minerals noch wesentlich herabdrücken.

Bei diesen Überlegungen ist allerdings zu berücksichtigen, daß das Mineral bei der Bildung der metamikten Form möglicherweise unter einem

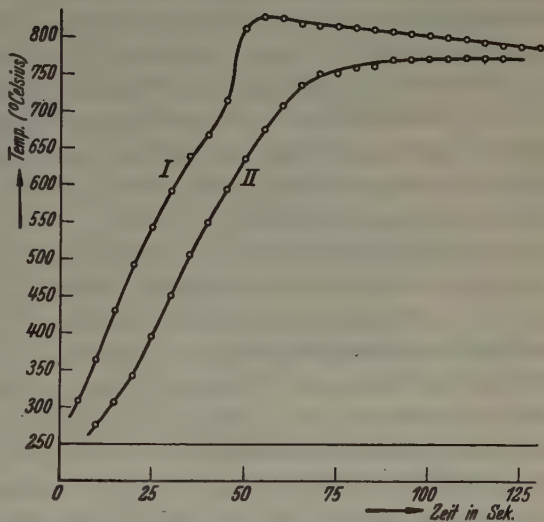


Fig. 1. Erhitzungskurve von Gadolinit von Hitterö. Kurve I: Erste Erhitzung. Kurve II: Zweite Erhitzung.

anderen, höheren Druck stand. Die bei Atmosphärendruck ausgeführten Rückbildungsversuche ergeben eine obere Grenztemperatur für den Fall, daß das Mineral bei der geologischen Umbildung ebenfalls etwa unter Atmosphärendruck stand. Es läßt sich aber immerhin die Richtung voraussehen, nach der sich die Grenztemperatur für den Fall höherer Drucke verschieben würde. Da die kristallisierte Form die größere Dichte hat, wird ihre Bildung durch Druck begünstigt werden. Die Rückbildung findet danach bei um so tieferer Temperatur statt, je höher der Druck ist. Das bedeutet aber, daß die Grenztemperatur bei noch tieferen Werten liegt, als sie sich aus solchen Rückbildungsversuchen ergeben, wenn das Mineral bei der geologischen Umbildung unter höherem Druck stand.

Die Kenntnis der Umwandlungserscheinungen der metamikten Minerale kann auch für die Geologie von Bedeutung sein. Die Möglichkeit ihrer Anwendung als geologisches Thermometer versteht sich nach den vorstehenden Ausführungen von selbst.

Im Verlauf dieser Untersuchungen gelang es uns, einige Stücke des metamikten Gadolinit vom Fundort Ytterby zu erhalten¹⁾. Dieser Gadolinit ist, wie Liebisch schon festgestellt hat, gegenüber dem Gadolinit von Hitterö und allen metamikten Mineralien durch eine besonders große Wärmeentwicklung beim Übergang in den kristallisierten Zustand ausgezeichnet. Die Stücke zeigten ein sehr homogenes, glasiges asphaltähnliches Aussehen und enthielten nur wenig von dem bröckeligen Verwitterungsprodukt, das bei dem Fergusonit und auch bei dem Gadolinit von Hitterö in größerer Menge vorhanden war. An einigen größeren Stücken waren deutliche Kristallflächen zu erkennen. Das Material zeigt beim Erhitzen durchweg ein außerordentlich lebhaftes Verglimmen. Es läßt sich leicht pulverisieren und gibt ein graues Pulver, das beim Verglühen eine braungelbe Farbe annimmt. Der Gewichtsverlust beim Glühen über dem Gebläse ist 1,2⁰/₁₀₀.

Für die weiteren Untersuchungen wurde ausschließlich dieser Gadolinit verwandt, da bei ihm die metamikte Umwandlung offenbar den höchsten Grad erreicht und zu einem sehr homogenen Produkt geführt hat.

2. Untersuchungen an Gadolinit von Ytterby.

a) Röntgenographische Untersuchung. Der amorphe Charakter der metamikten Mineralien ergab sich zunächst aus dem Fehlen der optischen Anisotropie. Später wurde auch die Röntgenmethode herangezogen.

1) Wir verdanken dieses heute schwer zugängliche Material der Freundlichkeit von Herrn Prof. Aminoff, Stockholm.

Rinne¹⁾ stellte Laue-Aufnahmen von Gadolinit her und fand, daß das metamikte Mineral keine Interferenzen liefert. Dasselbe fand Küstner²⁾ mit der Debye-Scherrer-Methode, die von Goldschmidt und Thomassen³⁾ mit dem gleichen Ergebnis auch auf Fergusonit angewandt wurde. Eingehende röntgenographische Untersuchungen an Zirkonen sind in neuester Zeit von K. Chudoba und M. v. Stackelberg⁴⁾ ausgeführt worden.

In den erwähnten Arbeiten wird angegeben, daß beim metamikten Gadolinit überhaupt keine Röntgeninterferenzen auftreten. Im Gegensatz dazu haben Chudoba und v. Stackelberg bei isotropisierten Zirkonen in verschiedenen Fällen noch schwache Interferenzen festgestellt. Da außerdem Küstner bei dem verglühten, d. h. kristallisierten Gadolinit nur verhältnismäßig wenige Interferenzringe gefunden hatte, schien es wünschenswert, den vorliegenden Gadolinit zunächst sorgfältig röntgenographisch zu untersuchen. Es lag die Vermutung nahe, daß auch beim Gadolinit noch Kristallgitterreste vorhanden sein könnten, die sich bisher der Beobachtung entzogen hatten.

Aus dieser Überlegung wurden zunächst an verglühtem, d. h. kristallisiertem Gadolinit die optimalen Aufnahmebedingungen festgestellt. Kupferstrahlung erwies sich nicht als geeignet; man erhält Aufnahmen, die eine starke gleichmäßige Schwärzung und nur 3—4 schwache Interferenzringe zeigen. Die Ursache der gleichmäßigen Schwärzung ist wahrscheinlich der nicht unbeträchtliche Gehalt des Gadolinites an Eisen, dessen charakteristische Eigenstrahlung durch die *Cu-K*-Strahlung stark angeregt wird. Ein Versuch mit *Mo-K*-Strahlung, wobei der Film mit einer 0,2 mm dicken *Al*-Folie bedeckt war, ergab ebenfalls eine sehr starke Allgemeinschwärzung mit nur wenigen kaum erkennbaren Interferenzringen. Um die relativ schwachen Interferenzen des Gadolinites hervortreten zu lassen, erwies es sich als nötig, eine weiche Strahlung zu verwenden und die Röhre mit sehr niederer Spannung zu betreiben; so kann weder die charakteristische Strahlung noch die Bremsstrahlung der Antikathode eines der im Gadolinit enthaltenen schwereren Elemente in nennenswerter Weise zur Eigenstrahlung anregen. Die besten Diagramme wurden schließlich mit Eisen-*K*-Strahlung erhalten, die mit Mangan gefiltert war. Bei einer Röhrenspannung von 11—12 kV und einem Röhren-

1) F. Rinne, Leipziger Ber. 67 (1915) 303.

2) H. Küstner, Z. Physik 10 (1922) 41.

3) V. M. Goldschmidt a. a. O.

4) K. Chudoba u. M. v. Stackelberg, Z. Kristallogr., 95 (1936) 230; 97 (1937) 252.

strom von 20 mA wurde mit einer Belichtungszeit von 7 Stunden ein sehr linienreiches Diagramm erhalten — die Originalaufnahme zeigt etwa 50 deutliche Interferenzringe (Fig. 2b).

Der nicht verglühte, metamikte Gadolinit wurde nunmehr unter denselben optimalen Bedingungen aufgenommen. Wie die Fig. 2a zeigt, gibt der metamikte Gadolinit keine Interferenzringe. Auch die Original-

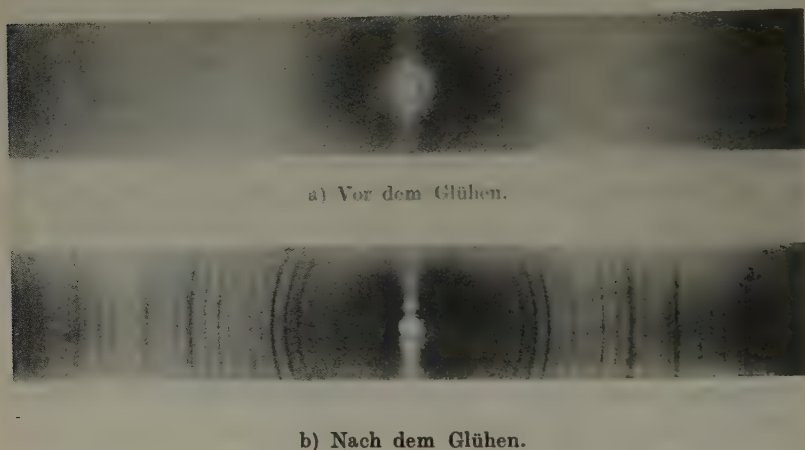


Fig. 2. Debye-Scherrer-Aufnahmen des Gadolinites von Ytterby.

aufnahme zeigt keine Andeutung von Interferenzringen, sondern lediglich den diffusen Ring, wie er bei amorphen Substanzen auftritt. Der metamikte Gadolinit von Ytterby ist demnach als röntgenamorph zu bezeichnen.

b) Bestimmung der mittleren spezifischen Wärme. Es ist bekannt, daß nicht nur verschiedene Kristallformen ein und derselben Substanz, sondern auch der kristallisierte und glasige Zustand eines Stoffes sich merklich in ihrer spezifischen Wärme voneinander unterscheiden. Es ist daher naheliegend, zu untersuchen, wie und in welchem Maße sich der Zustandsunterschied eines Minerals in metamikter und kristallisierter Form in der spezifischen Wärme ausdrückt. Man könnte erwarten, auf Grund thermischer Daten zu einer genaueren Charakterisierung des metamikten Zustandes im physikalisch-chemischen Sinne zu gelangen. Insbesondere ist die Frage von Interesse, ob die spezifische Wärme metamikter Minerale sich in anderer Weise als diejenige gewöhnlicher glasig-amorpher Formen von der spezifischen Wärme der entsprechenden kristallisierten Verbindung unterscheidet.

Neben einer älteren Untersuchung von Rose¹⁾, die heute als unzulänglich zu bezeichnen ist, liegt nur eine Arbeit von K. Schulz²⁾ vor, der die mittlere spezifische Wärme von Gadolinit von Ytterby und Hitterö zwischen 20 und 100° gemessen hat.

Die Ergebnisse von Schulz sind in der Tabelle V zusammengestellt, aus der hervorgeht, daß die spezifische Wärme der metamikten Form bei beiden Gadoliniten etwas höher liegt, als die der kristallisierten. Schulz schließt aus seiner Untersuchung, »daß beim Gadolinit von Ytterby die mit dem Verglimmen verbundene Änderung des physikalischen Zustandes nur von geringem Einfluß auf die mittlere spezifische Wärme in beiden Phasen ist«.

Tabelle V.

Mittl. spez. Wärmen des Gadolinites von Ytterby und Hitterö im ungeglühten und geglühten Zustande zwischen 20 und 100°.

Mineral	Spezifische Wärme \bar{c}_p		$\Delta \bar{c}_p$
	vorher	nachher	
Gadolinit, Hitterö	0,1469	0,1445	+ 0,0024
Gadolinit, Ytterby	0,1450	0,1429	+ 0,0021

Der Unterschied, den Schulz gefunden hat, ist indessen ohne Zweifel reell, und wenn man den Unterschied in der spezifischen Wärme verschiedener Kristallformen oder der kristallisierten und glasigen Form eines Stoffes betrachtet, so ist kaum zu erwarten, daß er wesentlich größer ausfällt. Es schien vielmehr lohnend, die Messung der spezifischen Wärmen des metamikten und kristallisierten Gadolinites nach höheren Temperaturen auszudehnen.

Versuchsanordnung. Die spezifischen Wärmen wurden nach der Mischungsmethode mit Hilfe eines Wasserkalorimeters bestimmt. Das Kalorimeter bestand aus einem großen versilberten Dewargefäß, das bei den Messungen bis 400° mit 500 cm³ Wasser, bei den Messungen über 400° mit 1000 cm³ Wasser beschickt wurde. Der aus Holz gefertigte Deckel des Kalorimeters war auf der Unterseite mit wärmeisolierenden Schichten aus Filz und Kork versehen. Zwei Durchbohrungen dienten zur Einführung des Beckmann-Thermometers und des Rührers, eine dritte verschleißbare Öffnung zum Einbringen der Probe.

Die Vorerwärmung der Probe auf die jeweilige Anfangstemperatur erfolgte in einem vertikalen elektrischen Ofen, der über dem Kalorimeter angebracht war. Der Ofenraum war unten zur Vermeidung der Schornsteinwirkung durch einen Schieber verschlossen. Dicht unterhalb des Ofens befand sich eine verschiebbare,

1) H. Rose, Pogg. Ann. 103 (1858) 311.

2) K. Schulz, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1912, 393.

von Wasser durchströmte Platte, die das Kalorimeter gegen die Wärmestrahlung des Ofens abschirmte. Platte und Schieber waren mit einem Loch versehen, das durch Verschiebung der Platte bzw. des Schiebers bis zu einem Anschlag genau unter die Öffnung des Ofens gebracht werden konnte. Der Probekörper hing in der Mitte des Ofens an zwei Backen, die durch eine einfache Zugvorrichtung gespreizt werden konnten, so daß der Probekörper frei in das Kalorimeter herabfiel. Zum Schutz gegen Beschädigung des Kalorimeters lag am Boden desselben ein Nickel-drahtnetz.

Die Temperatur des Ofens wurde mit einem *Pt-PtRh*-Thermoelement auf $\pm 0,5^\circ$ gemessen. Das Thermoelement wurde von oben her durch eine besondere Öffnung in den Ofenraum eingeführt, derart, daß seine Lötstelle den Probekörper in der Mitte berührte. Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß im Ofenraum über die ganze Länge des Probekörpers eine konstante Temperatur herrschte.

Die pulverisierte Substanz wurde für die Messungen bis 200° in Röhrchen aus Glas, für die Messungen bei den höheren Temperaturen in solche aus Klarquarz eingeschmolzen. Sie hatten eine Länge von ca. 5 cm, eine lichte Weite von ca. 1 cm und faßten 6—7,5 g Substanz. Am oberen Ende des Röhrchens war eine kleine Kugel angeschmolzen, an welcher der Probekörper von den beiden Backen festgehalten wurde. Das untere Ende des Röhrchens war absichtlich spitz ausgezogen, weil durch diese Form das Spritzen des Wassers beim Einfallen des Probekörpers fast völlig vermieden wurde. Nur wenn beim Auslösen der Ofen erschüttert wurde, so daß der Probekörper nicht genau senkrecht fiel, waren nach beendetem Versuch einige Wassertropfen an der Wand des Kalorimeters festzustellen.

Mit Hilfe eines zweiten Thermoelementes, das von unten her in den Ofenraum eingeführt wurde, und in ein mit Substanz gefülltes, aber nicht zugeschmolzenes Röhrchen hineinragte, wurde in einem Vorversuch festgestellt, daß nach 1,5 Stunden die Temperatur des Probekörpers über seine ganze Länge konstant und gleich der von dem äußeren Thermoelement angezeigten war.

Die Temperaturerhöhung im Kalorimeter wurde mit Hilfe eines guten Beckmann-Thermometers bestimmt.

Da es auf die äußerste Genauigkeit nicht ankam, wurde auf die Berücksichtigung der Rührwärme verzichtet. Der Wärmeverlust, den der Meßkörper während des Hineinfallens in das Kalorimeter erleidet, ist angesichts der beträchtlichen Masse und der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Substanz bei Temperaturen bis 600° sicher gering, so daß er ebenfalls unberücksichtigt bleiben konnte. Die Messung erfolgte in der üblichen Weise mit Beobachtung der Vor- und Nachperiode über 10—15 Minuten. Die Korrektur für den Wärmeaustausch des Kalorimeters wurde teils auf graphischem, teils auf rechnerischem Wege ermittelt. Der Wasservert des Kalorimeters wurde elektrisch bestimmt.

Die spezifische Wärme des Quarzglases. Die spezifischen Wärmen des Glases und des Quarzglases der Probekörper wurden für jeden Temperaturbereich einzeln gemessen. Für Quarzglas liegen zwar zahlreiche Einzelmessungen und mehrere vollständige Meßreihen vor, die Werte streuen indessen so stark, daß es nicht ratsam schien, fremde Daten zu benutzen. Da das Quarzglas eine praktisch wichtige Substanz ist, werden die Messungen hier im einzelnen wiedergegeben und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme des Quarzes wurde an einem kompakten Quarzstück durchgeführt, das dieselbe Form besaß und vom selben Material

stammte, wie die Gefäße, die zur Messung der spezifischen Wärmen des Gadolinites verwandt wurden. Sein Gewicht betrug 10,441 g. Für jede Temperatur wurden mindestens zwei, in der Regel drei bis vier Einzelmessungen ausgeführt, deren Mittelwert in der Tabelle VI angegeben ist. Der mittlere Fehler betrug im Durchschnitt $\pm 0,0008$. Die Tabelle enthält in der zweiten Spalte die mittleren spezifischen Wärmen zwischen 20 und t° zusammengestellt. Zum Vergleich sind in der dritten und vierten Spalte die beiden neuesten Meßreihen von Roth und Bertram¹⁾ und von Schläpfer und Debrunner²⁾ wiedergegeben, und zwar sind hier nicht die Originalmessungen, sondern ausgeglichene Werte angeführt, die nach den von den Verfassern aufgestellten Interpolationsformeln³⁾ errechnet wurden. Wie die Tabelle VI zeigt, liegen unsere Werte zwischen denen der genannten Autoren mit Ausnahme des Wertes bei 250°, der etwas zu hoch ausgefallen zu sein scheint,

Tabelle VI. Mittlere spezifische Wärme \bar{c}_p des Quarzglasess zwischen 20 und t° .

t	Eigene Messungen	Messungen von Schläpfer und Debrunner (ausgegliche Werte)	Messungen von Roth und Bertram (ausgegliche Werte)
250	0,2096	0,2083	0,2039
300	0,2121	0,2134	0,2088
350	0,2150	0,2182	0,2135
400	0,2184	0,2227	0,2179
500	0,2281	0,2311	0,2259
600	0,2375	0,2379	0,2331

Weitere Meßreihen älteren Datums, die mit unseren Werten und denen der genannten Autoren vergleichbar sind, sind von Hengstenberg, White und Wietzel gegeben worden⁴⁾. Stellt man die gesamten Meßreihen zusammen, zu denen noch ein Anzahl von Einzelmessungen hinzukommen, so gewinnt man den Eindruck, daß die Werte von Roth und Bertram in dem Temperaturbereich 200—700°, als die niedrigsten von allen, etwas zu tief liegen. Die Werte von Hengstenberg, die im Mittel beinahe um 0,01 höher liegen als die von Roth und Bertram, sind zweifellos zu hoch. Dagegen liegen die Daten von Schläpfer und Debrunner, White, Wietzel und die vom Verfasser gemessenen Werte gut zusammen und etwa in der Mitte zwischen den genannten Extremen. Die

1) Roth und Bertram, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35** (1929) 297.

2) Schläpfer und Debrunner, Helv. chim. Acta **7** (1924) 31.

3) Interpolationsformel von Roth und Bertram:

$$c_{20}^{-t} = 0,1782 + 0,0001321(t - 20) - 0,0000004937(t - 20)^2$$

von Schläpfer und Debrunner:

$$c_{20}^{-t} = 0,1810 + 0,0001321(t - 20) - 0,00000005855(t - 20)^2$$

4) Zusammenstellung der älteren Meßreihen im Handbuch d. Experimentalphys. **8** 182, Teil 1.

Abweichungen sind zwar größer als sie bei den mittleren spezifischen Wärmen anderer, wohldefinierter Substanzen zu sein pflegen, doch sind sie nicht größer als 0,002. Unsere Messungen werden gut durch die folgende Interpolationsformel wiedergegeben:

$$c_{20}^t = 0,1838 + 0,0000107(t - 20^\circ) - 0,0000002833(t - 20^\circ)^2.$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte liegen in der Gegend von 300° gut mit den Werten der genannten Autoren zusammen, bei 400—500° liegen sie etwa um 0,002 niedriger, während sie bei 600° wieder besonders mit den sorgfältig gemessenen Werten von White zusammengehen.

Insgesamt kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß das Quarzglas, wie bereits Roth und Bertram vermutet haben, keine scharf definierte Substanz ist bzw. daß seine spezifische Wärme vielleicht von der Vorgeschichte des Materials abhängt. Indessen gelangt man auf Grund einer kritischen Betrachtung der vorliegenden Meßdaten zu der Überzeugung, daß die wahrscheinlichsten Werte in dem Temperaturgebiet 200—700° diejenigen sind, welche durch die Interpolationsformeln des Verfassers und von Schläpfer und Debrunner gegeben sind. Sie unterscheiden sich im Mittel um weniger als 1%.

Daß unsere Daten gut mit der Mehrzahl der von anderen Autoren gemessenen Werte übereinstimmen, war zugleich eine Kontrolle dafür, daß die Meßmethode frei war von einem größeren systematischen Fehler, wie er bei kalorimetrischen Messungen stets zu befürchten ist.

Die spezifische Wärme des Gadolinit. Das zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Gadolinit verwandte Material wurde sorgfältig ausgesucht. Es wurden zunächst einige größere Stücke ausgewählt, die ein völlig homogenes glasiges Aussehen zeigten. Diese wurden dann in kleinere Stückchen zerschlagen, von denen jeweils einige auf die Intensität ihres Verglimmens geprüft wurden. Das so ausgewählte Material wurde im Diamantmörser zerschlagen und in einer Achatschale fein pulverisiert. Das feine Pulver wurde im Exsikkator über Phosphorpentoxyd einige Tage getrocknet.

Ein Teil des so bereiteten Materials wurde ohne weitere Behandlung zur Bestimmung der spezifischen Wärme des metamikten Gadolinit verwandt. Beim Zuschmelzen der Glas- bzw. Quarzgefäße, in denen die Messung erfolgte, wurde besonders darauf geachtet, daß das Pulver an keiner Stelle so heiß wurde, daß eine Umwandlung in die kristallisierte Form erfolgen konnte. Eine solche Umwandlung hätte sich ohne weiteres durch eine deutliche Farbänderung bemerkbar gemacht.

Der zur Messung der spezifischen Wärme des kristallisierten Gadolinit bestimmte Teil des Pulvers wurde zunächst in ein größeres Quarzrohr eingeschmolzen und in einem elektrischen Ofen längere Zeit auf 900° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet und der nunmehr kristallisierte Gadolinit in die Glas- bzw. Quarzröhrchen zur Messung umgefüllt.

Das Gewicht des fertigen Probekörpers betrug 10–11 g, wovon 2,5–3,5 g auf das Röhrchen und 6,5–7,5 g auf die eigentliche Versuchssubstanz kamen. Wie bei der Bestimmung der spezifischen Wärme des Quarzes wurden auch hier für jede Temperatur mehrere Einzelmessungen, im allgemeinen vier bis sechs, ausgeführt, und zwar wurden abwechselnd der metamikte und kristallisierte Gadolinit gemessen.

Die Tabelle VII enthält das Ergebnis dieser Messungen. In der zweiten und dritten Spalte sind die mittleren spezifischen Wärmen \bar{c}_p des metamikten bzw. des kristallisierten Gadolinit angegeben, die vierte Spalte enthält die Differenz der beiden Werte.

Tabelle VII. Mittlere spezifische Wärme \bar{c}_p des metamikten und kristallisierten Gadolinit zwischen 20 und t° .

t	\bar{c}_p des Gadolinit		$\Delta \bar{c}_p$
	metamikt	kristallisiert	
90	0,1496	0,1431	+ 0,0065
200	0,1645	0,1598	+ 0,0047
250	0,1662	0,1590	+ 0,0072
300	0,1651	0,1586	+ 0,0065
350	0,1676	0,1613	+ 0,0063
400	0,1695	0,1646	+ 0,0049
500	0,1765	0,1708	+ 0,0057
600	0,1807	0,1769	+ 0,0038

Es ergibt sich, daß die mittlere spezifische Wärme des metamikten Gadolinit wesentlich höher liegt, als die des kristallisierten. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Schulz, der für die mittlere spezifische Wärme zwischen 20 und 100° für den metamikten Gadolinit gegenüber dem kristallisierten einen um etwa 0,002 höheren Wert fand. Wie aus der Tabelle hervorgeht, liegt die spezifische Wärme der metamikten Form bei allen Temperaturen etwa um denselben Betrag über dem Wert für die kristallisierte Form. Indessen ist die Differenz wesentlich größer, als die von Schulz gefundene, nämlich im Mittel 0,006, wenn wir von den Werten bei 600° absehen. Bei dieser Temperatur ist die Differenz nur 0,0038, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß sich der metamikte Gadolinit während der 1½stündigen Erhitzung im Vorwärmer in die kristallisierte Form umzuwandeln begonnen hat¹⁾.

1) Deutlich feststellbar ist die Umwandlung indessen erst bei Temperaturen über 650° (bei der gleichen Dauer der Erhitzung), während sie beim Gadolinit von Hitterö schon bei Temperaturen unter 600° einsetzt.

Der quantitative Unterschied der Messung von Schulz und der vorliegenden Ergebnisse braucht keineswegs in der Ungenauigkeit der Meßmethoden zu liegen. Vielmehr ist es durchaus wahrscheinlich, daß sich der geringere Unterschied, den Schulz fand, dadurch erklärt, daß er weniger stark isotropisiertes Material untersuchte. Es wurde oben bereits darauf hingewiesen, daß der Grad der Isotropisierung nicht nur bei verschiedenen Mineralien, sondern auch bei verschiedenen Proben desselben Minerals variieren kann. Dies zeigt sich schon an der wechselnden Intensität des Verglimmens und ist von verschiedenen Autoren durch die schwankenden Werte der Doppelbrechung nachgewiesen. Auch die in beträchtlichen Grenzen variierenden Werte der Dichte deuten auf diese Tatsache hin. — Da der metamikte Gadolinit, der in der vorliegenden Untersuchung benutzt wurde, offenbar im ganzen sehr stark isotropisiert und mit besonderer Sorgfalt ausgesucht war, so ist es verständlich, daß der Unterschied in der spezifischen Wärme der beiden Formen so ausgeprägt ist.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die mittlere spezifische Wärme c_{20}^{-t} von 90—200° zunächst stark, dann etwas weniger stark ansteigt, von 250° auf 300° sogar etwas abnimmt, um dann wieder gleichmäßig und fast linear anzusteigen. Der Verlauf erfolgt für die beiden Formen des Gadolinites nahezu parallel, was auch aus dem praktisch konstanten $\Delta\bar{c}_p$ zu ersehen ist.

Die Folgerungen aus den obigen Ergebnissen werden im III. Teil besprochen.

c) Bestimmung der Umwandlungswärme. Zur Bestimmung der Wärmemenge, die beim Übergang des metamikten Gadolinites in den kristallisierten Zustand frei wird und das charakteristische Verglimmen des Minerals hervorruft, wurde zuerst ein indirektes, auf dem Heßschen Satz beruhendes Verfahren versucht: Das metamikte und das kristallisierte Mineral sollte in einer Säure gelöst und die Umwandlungswärme als Differenz der gemessenen Lösungswärmen berechnet werden. Indessen löst sich das Mineral in keiner Säure mit einer Geschwindigkeit, die auch nur einigermaßen ausreichend wäre, um eine brauchbare Bestimmung der Lösungswärmen zu garantieren. Die zur Bestimmung von Umwandlungswärmen häufig angewandte Methode, den Wärmeinhalt der Substanz einmal bis zu einer Temperatur dicht unterhalb des Umwandlungspunktes, dann bis zu einer dicht oberhalb desselben liegenden Temperatur zu messen, kommt hier ebenfalls nicht in Frage, da ein Umwandlungspunkt, an dem sich die eine Form reversibel in die andere umwandelt, gar nicht besteht; wie oben ausgeführt wurde, ist der durch das Einsetzen des Verglimmens

charakterisierte Temperaturpunkt nur dadurch ausgezeichnet, daß von hier an die Umwandlung rasch verläuft und die damit verbundene Wärmeabgabe so schnell erfolgt, daß das an sich schon heiße Mineral dadurch zu mehr oder weniger starkem Glühen gebracht wird.

Da uns, wie erwähnt, anfangs nur der mäßig stark verglimmende Gadolinit von Hitterö zur Verfügung stand, schien eine direkte Bestimmung der Umwandlungswärme in der kalorimetrischen Bombe mit Einleitung der Umwandlung durch elektrische Heizung nicht aussichtsvoll, da dieses Verfahren ziemlich ungenau wird, wenn die Wärmetönung klein ist gegenüber der aufzuwendenden elektrischen Energie. Die Methode schien jedoch tunlich für den Gadolinit von Ytterby, dessen sehr intensives Verglimmen eine beträchtliche Wärmetönung erwarten läßt. Da bei diesem Mineral selbst in pulverförmigem Zustand das Verglimmen, nachdem es einmal eingesetzt hat, durch das ganze Material hindurchläuft, wurde folgendes Verfahren angewandt. Etwa 3,5 g sorgfältig ausgesuchter Gadolinit wurden pulverisiert und zu einer zylinderförmigen Pastille gepreßt. Im Interesse der Genauigkeit ist es wünschenswert, daß die zur Umwandlung aufgewandte elektrische Energie möglichst klein gehalten wird im Verhältnis zu der zu bestimmenden Umwandlungswärme. Die elektrische Heizung der Pastille geschah daher einfach mit Hilfe eines Platindrahtes, der, spiralförmig gebogen, in die Pastille hineingepreßt wurde. Die Enden des Drahtes wurden nach dem Pressen der Pastille vorsichtig aufgebogen und an den Stromzuführungen der kalorimetrischen Bombe befestigt. Die Bombe war von normaler Größe und bestand aus Kruppschem V2A-Stahl. Sie wurde mit Stickstoff von Atmosphärendruck gefüllt.

Die zur völligen Umwandlung nötige elektrische Energie wurde durch einige Vorversuche außerhalb der kalorimetrischen Bombe ermittelt. Unter Verwendung eines Platindrahtes von 0,3 mm Dicke und 15 cm Länge wurde bei einer Stromstärke von 7 A etwa 40 sec geheizt.

Die Umwandlung war in mehreren Vorversuchen schon mit 30 sec Heizdauer stets vollständig, d. h. das Verglimmen lief über die ganze Pastille hinweg. Die Heizdauer ist also mit 40 sec reichlich bemessen; dies geschah jedoch mit Absicht, da die Hauptfehlerquelle offenbar darin besteht, daß die Pastille sich nicht vollständig umwandelt. Indessen ist diese Fehlerquelle insofern nicht so bedenklich, als der Farbumschlag, den das Mineral bei der Umwandlung erleidet, die Möglichkeit bietet, nach beendetem Versuch zu kontrollieren, ob die Umwandlung eine vollständige war oder nicht. Eine unvollständige Umwandlung eines größeren Anteils der Pastille läßt sich auf diese Weise jedenfalls mit Sicherheit erkennen.

Unter den genannten Bedingungen war die Heizstromwärme rund $2\frac{1}{2}$ mal größer als die zu bestimmende Umwandlungswärme.

Es wurden drei Einzelbestimmungen der Umwandlungswärme ausgeführt, von denen eine mißlang, da während des Heizens von der Pastille ein Teil abbrach. Er wurde zwar von dem Heizdraht festgehalten, jedoch zeigte die Farbe, daß in dem abgespaltenen Teil die Umwandlung nur unvollständig war. Infolgedessen ergab dieser Versuch eine Umwandlungswärme von nur 70,6 cal/g, gegenüber 86,1 und 90,6 cal/g bei den beiden anderen Versuchen. Die einzelnen Daten dieser beiden gelungenen Versuche sind die folgenden:

1. Versuch.	Substanzmenge	= 3,398 g
	Wasserwert d. Kal.Bombe	= 3,258,4
	Δt	= 0,3064°
	Gesamtwärme	= 998,4 cal.
	Heizwärme	= 705,9 cal
	Also Umwandlungswärme	= 292,5 cal
	Umwandlungswärme pro Gramm Subst.	= 86,1 cal/g
2. Versuch.	Substanzmenge	= 3,150 g
	Wasserwert d. Kal.Bombe	= 3,258,4
	Δt	= 0,3140°
	Gesamtwärme	= 1023,1 cal
	Heizwärme	= 737,8 cal
	Also Umwandlungswärme	= 285,3 cal
	Umwandlungswärme pro Gramm Subst.	= 90,6 cal/g

Der Fehler der Einzelmessung beträgt etwa $\pm 4\%$, da das Verhältnis der Heizwärme zu der gesuchten Wärmetönung trotz der günstigen Anordnung der elektrischen Heizung recht beträchtlich ist.

Man kann wohl dem höheren der beiden gefundenen Werte ein größeres Gewicht geben, da die Hauptfehlerquelle — unvollständige Umwandlung, besonders an der Oberfläche der Pastille infolge der Wärmeableitung — zu einem zu kleinen Wert führt.

Setzt man außerdem bei dem dritten Versuch die nicht umgewandelte Menge durch eine ungefähre Abschätzung in Rechnung, so gelangt man zu einem Wert von ebenfalls rund 90 cal/g. Wir geben also dem höheren Wert das doppelte Gewicht und erhalten dann für die Umwandlungswärme $89,1 \pm 3,6$ cal.

Die Zusammensetzung des Gadolinits wird durch die Formel $FeBe_2Y_2(SiO_5)_2$ wiedergegeben. Das Molekulargewicht¹⁾ ergibt sich danach zu

1) Landolt-Börnstein, 5. Aufl. S. 485.

468,0. Somit finden wir für die molare Umwandlungswärme des metamikten Gadolinites

$$Q = 41\,700 \pm 1\,700 \text{ cal/Mol.}$$

Die Wärmetönung der Umwandlung des metamikten in den kristallisierten Gadolinit ist also sehr erheblich, wie das lebhafteste Verglimmen des Minerals beim raschen Erhitzen erwarten läßt.

Im Gegensatz zu anderen Auffassungen betrachten wir diese Wärme als Kristallisationswärme, wie im folgenden Abschnitt näher begründet wird.

III. Diskussion der Ergebnisse. Wesen und Ursache des metamikten Zustandes.

Was den physikalischen Zustand der metamikten Minerale betrifft, so sind sich alle Autoren, die sich mit dieser Frage beschäftigt haben, darüber einig, daß es sich um ein »amorphes« Umwandlungsprodukt des kristallisierten Minerals handelt. Dies wurde seit langem auf Grund des Fehlens der optischen Anisotropie angenommen und wird durch die röntgenographische Untersuchung bestätigt. Das auf Seite 94 reproduzierte Röntgendiagramm des metamikten Gadolinites von Ytterby zeigt, daß auch unter den günstigsten Aufnahmebedingungen — ausprobiert am geglühten, d. h. kristallisierten Mineral — keine Röntgeninterferenzen auftreten. Die Aufnahme zeigt nur einen diffusen Ring bei kleinen Streuwinkeln, wie er für amorphe Substanzen charakteristisch ist.

Es läßt sich also sowohl aus den optischen wie aus den röntgenographischen Untersuchungen schließen, daß ein metamiktes Mineral eine amorphe, glasartige Substanz ist.

Es gibt eine Reihe anderer silikatischer Minerale, die in glasiger Form zugänglich sind, z. B. Mikroklin, Adular, Spodumen u. a., bei denen sich die Gläser direkt aus dem schmelzflüssigen Zustand bilden. Das Verhalten der spezifischen Wärme spricht dafür, daß ein metamiktes Mineral zu dem entsprechenden kristallisierten im selben Verhältnis steht, wie jedes andere Silikatglas zu der entsprechenden kristallisierten Verbindung. Es konnte oben gezeigt werden, daß die mittlere spezifische Wärme des metamikten Gadolinites zwischen 20 und t° für $t = 90\text{--}600^\circ$ im Durchschnitt um rund 6 Einheiten in der dritten Dezimale größer ist, als die des kristallisierten Gadolinites. Ganz dasselbe Verhalten zeigen nun auch die »gewöhnlichen« Gläser, die oben erwähnt wurden. Für diese und die entsprechenden kristallisierten Verbindungen liegen einige Messungen der spezifischen

Wärmen von Schulz¹⁾ und von White²⁾ vor. Die Tabellen VIII und IX zeigen, daß die Differenzen $\Delta \bar{c}_p$ der spezifischen Wärme des glasigen und des kristallisierten Minerals hier ganz ähnliche Werte ergeben, wie sie oben für den Gadolinit gefunden wurden. Auch das Verhalten der spezifischen Wärme spricht also für die amorph-glasartige Natur der metamikten Minerale.

Tabelle VIII. Mittlere spezifische Wärme \bar{c}_p zwischen 20 und 100° für einige Minerale im glasigen und kristallisierten Zustand. (Nach K. Schulz.)

Mineral	\bar{c}_p zwischen 20 und 100°		$\Delta \bar{c}_p$
	glasig	kristallisiert	
Adular	0,1895	0,1855	+ 0,0040
Mikroclin I	0,1919	0,1865	+ 0,0054
Mikroclin II	0,1884	0,1845	+ 0,0039
Mikroclin III	0,1909	0,1878	+ 0,0031
Spodumen	0,2176	0,2161	+ 0,0015

Tabelle IX. Mittlere spezifische Wärme \bar{c}_p zwischen 0 und t° für glasigen und kristallisierten Mikroclin. (Nach W. P. White.)

t	\bar{c}_p zwischen 0 und t°		Δc_p
	glasig	kristallisiert	
100	0,1919	0,1872	+ 0,0047
500	0,2320	0,2261	+ 0,0059
1100	0,2598	0,2512	+ 0,0086

Es könnte nun freilich der Einwand gemacht werden, daß sich die ganzen Beobachtungen auch unter der Annahme deuten lassen, daß es sich bei den metamikten Mineralen um ein sehr feinkristallines Material handle. Das Fehlen der Röntgeninterferenzen bedeutet dann nur, daß die Teilchengröße sehr gering ist. Auch das Verhalten der spezifischen Wärme ist unter dieser Annahme verständlich; es ist für einen hohen Zerteilungsgrad eine etwas größere spezifische Wärme zu erwarten, als für einen geringen Zerteilungsgrad desselben Materials, da offenbar auch die Änderung der Oberflächenenergie mit der Temperatur einen Beitrag zur spezifischen Wärme liefert. Dieser Beitrag ist jedoch nur sehr klein³⁾,

1) Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1911, 632; 1912, 481.

2) Sill. J. 47 (1919) 1.

3) Siehe z. B. A. Eucken, Handb. d. Experimentalphys. 8, 194 und 650, Teil 1.

so daß es kaum möglich erscheint, die beträchtlich größere spezifische Wärme, die der metamikte Gadolinit gegenüber dem kristallisierten zeigt, durch die Annahme eines sehr feinkristallinen Zustandes zu erklären; zahlenmäßige Angaben bezüglich dieses Beitrages lassen sich jedoch nicht machen. Wir werden weiter unten bei der Besprechung der Umwandlungswärme auf diese Frage zurückkommen.

Man kann sich nun fragen, wie die größere spezifische Wärme des metamikten Minerals quantentheoretisch zu verstehen ist. Da wir die metamikten Minerale als Gläser auffassen, ist diese Frage gleichbedeutend mit der allgemeineren Frage, warum die silikatischen Gläser eine größere spezifische Wärme besitzen, als die entsprechenden kristallisierten Substanzen. Hierüber läßt sich jedoch zur Zeit kaum etwas aussagen. Dies hängt einerseits damit zusammen, daß wir es hier mit verhältnismäßig sehr komplizierten Systemen zu tun haben. Vor allem aber fehlt noch eine Theorie der spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten, an die man anknüpfen müßte, um bei den strukturell so komplizierten Gläsern die Zahl der möglichen Freiheitsgrade zu übersehen. Wir werden weiter unten auf die neueren Anschauungen über die Struktur der Gläser kurz eingehen. Man könnte im Anschluß an diese Anschauungen vermuten, daß in dem regellosen Netzwerk der SiO_4 -Tetraeder des Glases Schwingungs- oder Rotationsmöglichkeiten auftreten¹⁾, die in dem gittermäßigen Anionengerüst des Kristalls nicht vorhanden sind, und die daher die Zahl der betätigten Freiheitsgrade des Glases gegenüber dem Kristall erhöhen. Eine rechnerische Erfassung dieser Verhältnisse ist aber zur Zeit noch nicht möglich. Zur theoretischen Behandlung in dem angedeuteten Sinne bedarf man außerdem der c_v -Werte, deren Berechnung aus den normalerweise gemessenen c_p -Werten nur bei Kenntnis der kubischen Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilitäten der betreffenden Substanzen möglich ist.

Aus den oben geschilderten Versuchsergebnissen selbst kann man aber immerhin den Schluß ziehen, daß der metamikte Zustand als solcher sich weder strukturell noch thermodynamisch vom gewöhnlichen glasigen Zustand unterscheidet. Strukturell ist sowohl das metamikte Mineral wie das Glas als ungeordnet zu betrachten. Beide sind thermodynamische Systeme, die energiereicher sind als die zugehörigen kristallisierten Substanzen.

Die metamikten Minerale und die gewöhnlichen Gläser unterscheiden sich indessen auffällig durch ihre Stabilität. Während die gewöhnlichen

1) Ich bin für diesen Hinweis Herrn Prof. Smekal zu Dank verpflichtet.

Gläser im allgemeinen beim Erhitzen nicht kristallisieren, sondern erweichen und sich verflüssigen, gehen die metamikten Minerale bei höheren Temperaturen sehr schnell in den energieärmeren Zustand des Kristalles über, wobei die freiwerdende Energie das bekannte Verglimmen hervorruft. Dieser Unterschied zwischen den metamikten Mineralen und den gewöhnlichen Gläsern ist indessen kein prinzipieller. Man kennt einfach zusammengesetzte synthetische Silikatgläser, die eine dem Verglimmen der metamikten Minerale völlig analoge Erscheinung zeigen. Ein Glas der Zusammensetzung $Na_2O \cdot SiO_2$ ist bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt haltbar. Erhitzt man es auf beginnende Rotglut, so setzt die Entglasung mit solcher Geschwindigkeit ein, daß die freiwerdende Kristallisationswärme die ganze Masse zum Aufleuchten bringt¹⁾. Die Verhältnisse liegen hier und bei den metamikten Mineralen offenbar ganz ähnlich wie bei den verglimmenden Metalloxyden.

Es ist zuerst von Berzelius²⁾ beobachtet worden, daß die Oxyde von Eisen, Chrom, Titan, Zirkon und anderen Metallen beim Erhitzen ein deutliches Verglimmen zeigen. Man erhält diese verglimmenden Oxyde, wenn man die entsprechenden Hydroxyde vorsichtig entwässert. Erhitzt man dann rasch auf Rotglut, so verglimmt das Oxyd unter hellem Aufglühen. Die Erscheinung ist seither von verschiedenen Autoren genauer untersucht worden. Es hat sich dabei gezeigt, daß dieses Verglimmen ohne Gewichtsänderung vor sich geht und ebenso wie in Luft auch in indifferenten Gasen und im Vakuum auftritt. Man findet hier also genau dieselben Erscheinungen wie bei den metamikten Mineralen. J. Böhm³⁾ hat in neuerer Zeit röntgenographisch nachgewiesen, daß die Oxyde vor dem Verglimmen amorph, nach dem Verglimmen hingegen kristallisiert sind. Er schließt daraus, daß das Verglimmen auf die freiwerdende Kristallisationswärme zurückzuführen ist. Die Kristallisationswärme wird ein Verglimmen hervorrufen, wenn sie plötzlich frei wird und groß genug ist, das an sich schon heiße Oxyd bis zum Glühen zu erhitzen. Eine geringe oder nur langsam abgegebene Kristallisationswärme wird sich hingegen der Beobachtung entziehen. Voraussetzung für das Auftreten des Verglimmens sind also eine große Kristallisationswärme und eine bei niedriger Temperatur kleine, bei höherer Temperatur sich plötzlich steigende Kristallisationsgeschwindigkeit.

Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß wir es bei den verglimmenden Metalloxyden und den metamikten Mineralen insofern mit

1) W. Eitel, Physikal. Chem. der Silikate. 2. Aufl. Leipzig 1941, S. 292.

2) Berzelius, Lehrbuch d. Chem. 3. Aufl. (1834).

3) J. Böhm, Z. anorg. allgem. Chem. **149** (1925) 217.

derselben Erscheinung zu tun haben, als es sich hier wie dort um einen Übergang eines amorphen Stoffes in einen kristallisierten handelt. Die bei diesem Übergang auftretende Wärme, die durch die Plötzlichkeit ihres Freiwerdens das Verglimmen hervorruft, ist Kristallisationswärme; sie entspricht dem Unterschied des Wärmeinhaltes der glasigen und der kristallisierten Verbindung.

Nun zeigen aber auch verschiedene Zerteilungsgrade einer Substanz Unterschiede im Wärmeinhalt, wie durch die Arbeiten von Fricke und seinen Mitarbeitern¹⁾ an verschiedenen Substanzen gezeigt worden ist. Diese Autoren bestimmten u. a. den Unterschied im Wärmeinhalt von Goldpräparaten sehr verschiedenen Verteilungszustandes durch Messung der Lösungswärmen. Feinstteilige Präparate ergaben einen bis zu rund 1,1 kcal/g-Atom höheren Wärmeinhalt als grobteiliges Gold. Da röntgenographische Untersuchungen keine Gitterstörungen und -dehnungen feststellen ließen, bleibt als Ursache des erhöhten Wärmeinhaltes nur die größere Oberfläche. In anderen Fällen, z. B. bei pyrophorem Kupfer und Eisen, bei welchen starke unregelmäßige Gitterstörungen festgestellt wurden, ergaben sich Werte von derselben Größenordnung (3 kcal/g-Atom für *Cu*, 1,4 kcal/g-Atom für *Fe*). Bei nicht sorgfältig hergestellten Präparaten, die Verwachsungen und Verklebungen der Primärteilchen zeigen, ergeben sich nur ganz geringe Unterschiede des Wärmeinhaltes. Die beim Gadolinit gemessene Umwandlungswärme von rund 42 kcal/Mol ist, verglichen mit diesen Werten, so groß, daß es ausgeschlossen erscheint, die metamikte Form als feinstverteilten Zustand der kristallisierten Verbindung aufzufassen und ihren höheren Wärmeinhalt auf Vergrößerung der Oberfläche und Gitterstörungen zurückzuführen. Dagegen stimmt der Wert von 42 kcal/Mol der Größenordnung nach mit anderen gemessenen und berechneten Kristallisationswärmen überein.

Schließlich sei noch ein weiteres interessantes Beispiel dafür erwähnt, wie eine plötzlich einsetzende Kristallisation sich durch Aufglühen der Substanz bemerkbar machen kann. Erhitzt man $MgNH_4PO_4$ auf ca. 160°, so geht es unter Abspaltung von H_2O und NH_3 in $Mg_2P_2O_7$ über. Dieses ist zunächst pseudomorph nach $MgNH_4PO_4$ und daher instabil. Erhitzt man nun weiter auf 350°, so klappt das Gitter in das stabile $Mg_2P_2O_7$ -Gitter um, und dieser Übergang ist ebenfalls von einem Aufglühen begleitet²⁾.

1) Fricke und Meyer, Z. physik. Chem. (A) 181 (1938) 409; 183 (1939) 177. Fricke, Lohrmann und Wolf, Z. physik. Chem. (B) 37 (1937) 60.

2) Auf diese seit langem bekannte Erscheinung hat mich Herr Prof. Brukl-Wien freundlicherweise aufmerksam gemacht.

Die auftretende Wärmemenge entspricht hier der Differenz der Kristallisationswärme des $Mg_2P_2O_7$ in den beiden Gittern.

Die Beobachtung, daß plötzlich freiwerdende Kristallisationswärme zu einem Aufglühen der Substanz führt, ist also keineswegs auf die metamikten Minerale allein beschränkt.

An dieser Stelle ist indessen eine andere Auffassung zu erwähnen, die von V. M. Goldschmidt¹⁾ vertreten wurde. Goldschmidt betrachtet die beim Übergang metamikter Minerale in die Kristallform freiwerdende Wärme als Verbindungswärme der Oxyde, aus denen sich das Mineral zusammensetzt. Seine Überlegungen sind kurz folgende: Das ursprünglich kristallisierte Mineral bildete ein typisches Ionengitter, in dem die Ionen, wie in anderen Ionengittern, z. B. Steinsalz, durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten wurden. Später hat dann eine Umlagerung der Ionisierungselektronen stattgefunden, derart, daß aus einem Silikat das betreffende Metalloxyd und SiO_2 entstanden, die nun eine feste Lösung miteinander bilden. Das metamikte Mineral ist nach dieser Auffassung also kein Silikat, sondern ein Glas der beiden Oxyde.

Eine solche Umladung soll nun besonders leicht stattfinden, wenn sowohl Base wie Säure des Minerals relativ schwach sind. Der Wassergehalt der metamikten Minerale ist bei der Umbildung in fester Lösung von dem Glas aufgenommen worden. Der Eintritt des Wassers hat die hydrolytische Spaltung der Ionenverbindung befördert.

Die Rückbildung des kristallisierten Zustandes ist eine Rückbildung der ursprünglichen Ionenverbindung. Die Wärmeentwicklung bei der Rückbildung soll nach dieser Anschauung im wesentlichen die Verbindungswärme der betreffenden Oxyde sein; reine Kristallisationswärme soll, wenn überhaupt, nur eine geringe Rolle spielen.

Die Gesamtheit der experimentellen Befunde scheint uns jedoch gegen eine solche Auffassung zu sprechen²⁾. Man kann zunächst auf die

1) A. a. O.

2) Chudoba und v. Stackelberg (Z. Kristallogr. 97 [1937] 252) haben allerdings für einen der »leichten« Zirkone röntgenographisch einen teilweisen Zerfall in die Komponenten ZrO_2 und SiO_2 nachweisen können, von denen das erstere kristallin ist. Diese Beobachtung würde für die Goldschmidtsche Auffassung sprechen; indessen hat man den Eindruck, daß beim Zirkon besondere Verhältnisse vorliegen. Auffällig ist schon die Tatsache, daß eine Schmelze von $ZrSiO_4$ bei schneller Abkühlung vollständig in die Komponenten ZrO_2 und SiO_2 zerfällt. Ferner ist es bemerkenswert, daß gerade der genannte Zirkon kein Verglimmen zeigte und offenbar keine Kristallflächen erkennen ließ, während ein anderer leichter Zirkon, der wohl ausgebildete Kristallflächen besaß, fast völlig scharfe Einkristallinterferenzen ergab.

völlige Analogie der Erscheinungen bei den metamikten Mineralen und den verglimmenden Oxyden hinweisen. Bei diesen ist die mit der Umwandlung in den kristallinen Zustand verbundene Wärme ohne Zweifel Kristallisationswärme, denn es handelt sich ja hier um einfache Oxyde, die nicht in noch einfachere Verbindungen zerfallen können. Wenn auch die Ursachen des amorphen Zustandes bei den metamikten Mineralen und verglimmenden Oxyden ganz verschieden sind, so läßt doch die auffallende Ähnlichkeit der Rückbildungserscheinungen der kristallinen Form schließen, daß die dabei auftretende Wärme auch bei den metamikten Mineralen im wesentlichen Kristallisationswärme ist.

Ferner wurde oben gezeigt, daß der metamikte Zustand als solcher sich in nichts vom gewöhnlichen glasigen Zustand unterscheidet. Indem wir mit einigen Worten auf die neueren Anschauungen über die Struktur der Gläser eingehen, wird sich besonders deutlich zeigen, daß die Annahme eines Zerfalls in die Oxyde, wie sie von Goldschmidt für die metamikten Minerale gemacht wurde, unnötig ist. Wir beschränken uns dabei auf die Struktur der Silikatgläser, die am weitgehendsten untersucht sind. Wir können dieses um so eher tun, als gerade der in der vorliegenden Untersuchung behandelte Gadolinit, der Prototyp eines metamikten Minerals, ein Silikat ist, und wir lassen die Frage offen, wie die Verhältnisse bei nichtsilikatischen Verbindungen liegen.

Nach der Hypothese von Zachariasen¹⁾, die durch grundlegende röntgenographische Untersuchungen von Warren und Mitarbeitern²⁾ gestützt wurde, hat man sich ein Silikatglas folgendermaßen vorzustellen: Es ist aus SiO_4 -Tetraedern zusammengesetzt, die ein dreidimensionales Netzwerk bilden, wobei je zwei Si-Atome durch eine Sauerstoffbrücke verknüpft sind. Die Verknüpfung der Tetraeder ist regellos, ebenso sind die Kationen völlig statistisch in diesem Anionengerüst verteilt. Dieses Strukturbild ist gegenüber der Kristallithypothese in neuester Zeit durch sehr interessante optische Untersuchungen von Tomaschek³⁾ wesentlich gesichert worden.

Die kristallisierten Silikate werden ebenfalls durch ein dreidimensionales Netzwerk von SiO_4 -Tetraedern gebildet. Der Unterschied gegenüber den Gläsern liegt darin, daß die Tetraeder nicht regellos verknüpft sind, sondern ein dreidimensional periodisches Anionengerüst bilden, in dessen Hohlräume die Kationen eingelagert sind.

1) W. H. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3841.

2) S. z. B. J. Amer. ceram. Soc. **19** (1936) 202.

3) Glastechn. Ber. **16** (1938) 155.

Die Gläser und die entsprechenden Silikate haben also danach ein weitgehend ähnliches Bauprinzip. Der Unterschied liegt nur in der Symmetrie und der Ordnung des Aufbaues. Wesentlich für unsere Betrachtung ist, daß man weder beim Kristall noch beim Glas von bestimmten Verbindungen oder Molekülen reden kann. »Chemisch« haben wir in beiden Fällen die gleiche Substanz vor uns. Der Unterschied ist im wesentlichen ein physikalischer. Ebenso, wie die Wärme, die bei der Entglasung eines gewöhnlichen Silikatglases auftritt, entspricht auch die Wärme, die beim Verglimmen der metamikten Minerale frei wird, dem Energieunterschied zwischen dem ungeordneten Zustand des Glases und dem dreidimensional periodischen Ordnungszustand des Kristalls.

Der metamikte Zustand als solcher und die durch ihn bedingten Erscheinungen bieten dem Verständnis also keine grundsätzlichen Schwierigkeiten mehr. Es bleibt nun noch die Frage nach der Ursache der metamikten Umbildung. Was hat diese Minerale der seltenen Erden veranlaßt, aus dem kristallinen Zustand in den weniger stabilen glasartigen überzugehen?

Zu dieser Frage haben eine ganze Reihe von Autoren Stellung genommen. Die älteste Anschauung stammt wohl von Brögger, der als wesentliche Ursache der Isotropisierung die Wasseraufnahme betrachtet. Dagegen ist einzuwenden, daß die Wasseraufnahme bei vielen metamikten Mineralen zu gering ist, um als Ursache der Umwandlung in Frage zu kommen.

Verschiedene Autoren, insbesondere O. Mügge, betrachten die Umbildung als eine Folge der Einwirkung radioaktiver Strahlung, die von dem in den Mineralen enthaltenen Thorium und Uran ausgeht. Da mehr oder weniger große Mengen dieser Elemente in allen metamikten Mineralen enthalten sind, so ist diese Vermutung an sich recht naheliegend. Es ist jedoch kaum möglich, die metamikte Umbildung allein durch die Anwesenheit radioaktiver Strahlung zu erklären. Denn einmal scheint der Grad der Isotropisierung durchaus nicht mit dem Gehalt an radioaktiven Elementen parallel zu gehen. Der Gadolinit z. B. enthält verhältnismäßig wenig Thorium, während andere Minerale erhebliche Mengen Thorium enthalten und trotzdem keine Spur einer Isotropisierung zeigen. Ferner kennen wir die Wirkung radioaktiver Strahlung auf Kristalle von den pleochroitischen Höfen. In diesen ist das kristallisierte Material jedoch in eine bröckelige Substanz umgewandelt, während die metamikten Minerale kompakt glasig sind.

Aus diesen Tatsachen ist zu folgern, daß bei den Mineralen der seltenen Erden das Kristallgebäude irgendwie für die metamikte Umbildung

disponiert ist. Es muß eine bestimmte Eigenschaft der Kristalle selbst sein, welche die Umbildung und die Entstehung eines homogen-glasartigen Produktes ermöglicht.

Es erscheint nicht zweckmäßig, die metamikte Umbildung durch eine Schwäche der chemischen Bindung zu erklären, wie es Goldschmidt im Sinne seiner oben geschilderten Auffassungen tut. Legt man sich nämlich die Frage vor, welche Eigenschaft allen den Mineralen, die metamikt auftreten, gemeinsam ist, so kommt man zur Überzeugung, daß es sich um ein Problem handelt, welches die Stabilität des Gitters betrifft. In allen Mineralen der seltenen Erden findet man bekanntlich stets zahlreiche Komponenten (vgl. Tab. I), d. h., die Kristalle dieser Minerale sind durch eine zum Teil sehr weitgehende isomorphe Vertretung charakterisiert. Es ist nun ein naheliegender Gedanke, daß eine so weitgehende isomorphe Vertretung eine Unstabilität des Kristallgitters bedingt¹⁾. In dieser Unstabilität des Kristallgitters sehen wir die Voraussetzung für das Auftreten des metamikten Zustandes. Wodurch die Umbildung veranlaßt wird, ist eine weitere Frage.

Zur Überführung des Kristalls in den glasigen Zustand muß dem System der nicht unerhebliche Energiebetrag von rund 42 kcal/Mol zugeführt werden. Nehmen wir an, daß dieser Energiebetrag von irgendeiner Energiequelle geliefert wird, so bleibt noch die Frage, warum sich das energiereichere Glas nicht in den energetisch stabilen Kristall zurückverwandelt hat. Bei höherer Temperatur verläuft diese Rückbildung des kristallisierten Zustandes, wie das Verglimmen zeigt, mit großer Geschwindigkeit. Man muß also annehmen, daß die Isotropisierung bei verhältnismäßig tiefer Temperatur vor sich ging. Hier kann man nun, wenn man nach der Energiequelle fragt, nicht umhin, an die kinetische Energie zu denken, die in Form der α -Strahlung des Th und seiner Tochtersubstanzen auftritt. Energetisch reicht diese Strahlung, da sie über geologische Zeiträume einwirkte, für die Umbildung bei weitem aus²⁾. Sie führte jedoch zu keiner wesentlichen Temperaturerhöhung des Materials, so daß infolge der kleinen Kristallisationsgeschwindigkeit die rückläufige

1) In einer Arbeit über Risörit und Fergusonit hat bereits F. Machatschki (Z. Kristallogr. 72 [1930] 289) auf die Bedeutung der starken isomorphen Vertretungen für die metamikte Umwandlung hingewiesen.

2) 1 g Th — im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten — erzeugt in Form von α -Teilchen stündlich eine kinetische Energie von $9,25 \cdot 10^3$ erg entsprechend $2,21 \cdot 10^{-6}$ cal. Nehmen wir an, daß im Durchschnitt 1 Mol Gadolinit 1,5 g Th enthält, so erzeugt diese Menge $3,32 \cdot 10^{-6}$ cal in der Stunde, die zur Umbildung von 1 Mol Gadolinit benötigte Energie von rund 42 kcal also in $1,9 \cdot 10^6$ Jahren.

Umwandlung nicht eintrat, was zur Folge hatte, daß das Mineral schließlich völlig in den glasigen Zustand überging. Mit anderen Worten: Die Umbildung des Kristalles in ein Glas erfolgte, weil die Kristallisationsgeschwindigkeit zu klein war, um die isotropisierende Wirkung der radioaktiven Strahlung zu kompensieren. Daß die Umbildung unter Erhaltung der äußeren Kristallform zu einem homogen-glasigen Produkt führte, hat seine Ursache wohl darin, daß das Bauprinzip für beide Formen ähnlich ist. Das Anionengerüst des Kristalls bleibt im Glas in Form eines regellosen Netzwerkes erhalten, so daß die Umbildung ohne Zerstörung des makroskopischen Gefüges vor sich ging. Es sei aber noch einmal betont, daß die metamikte Umwandlung nicht einfach durch die Einwirkung der radioaktiven Strahlung erklärt werden kann. Vielmehr muß bei den betreffenden Mineralen eine gewisse Unstabilität des Gitters vorhanden sein, deren Ursache wir in der weitgehenden isomorphen Vertretung sehen, welche diese Minerale auszeichnet.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit dem Problem der metamikten Minerale. Man bezeichnet als metamikt eine Reihe von Mineralen der seltenen Erden, die, manchmal unter Erhaltung der äußeren Kristallform, eine merkwürdige Umwandlung in einen glasig-amorphen Zustand erfahren haben.

Die seit langem bekannte Rückbildung des kristallinen Zustandes wurde zunächst an Gadolinit und Fergusonit genauer untersucht. Dabei ergab sich, daß die Rückbildung nicht nur bei hoher Temperatur mit großer Geschwindigkeit erfolgt, wobei das bekannte charakteristische Verglimmen beobachtet wird, sondern daß sie auch bei tieferen Temperaturen langsam und ohne Lichterscheinung vor sich geht. Aus dieser Beobachtung werden Schlüsse bezüglich der geologischen Umbildung gezogen.

Der sehr lebhaft verglimmende metamikte Gadolinit von Ytterby ergab bei der röntgenographischen Untersuchung nach Debye-Scherrer keine Interferenzen, während der durch Glühen umgewandelte kristallisierte Gadolinit, an welchem die geeigneten Aufnahmebedingungen zuerst sorgfältig festgestellt worden waren, ein sehr linienreiches Diagramm lieferte. An diesem Gadolinit wurden folgende thermische Messungen ausgeführt:

1. Es wurden für das ungeglühte und geglühte Mineral die mittleren spezifischen Wärmen c_{20}^{-t} von $t = 90^\circ$ bis $t = 600^\circ$ bestimmt. Es ergab

sich, daß die mittlere spezifische Wärme des metamikten Gadolinites im Mittel um 0,006 höher ist als die des kristallisierten. Eine ganz ähnliche Differenz gegenüber dem Kristall findet man auch bei gewöhnlichen Gläsern, d. h. solchen, die sich aus dem schmelzflüssigen Zustand gebildet haben.

2. Die bei der Rückbildung des kristallisierten Zustandes freiwerdende Wärmemenge wurde in der kalorimetrischen Bombe direkt gemessen. Sie ergab sich zu

$$Q = 41\,700 \pm 1\,700 \text{ cal/Mol.}$$

Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß zwischen dem gewöhnlichen glasigen und dem metamikten Zustand weder strukturell noch thermodynamisch ein Unterschied besteht. Das Verglimmen erklärt sich durch die erhebliche Kristallisationswärme und die große Geschwindigkeit des bei hoher Temperatur mehr oder weniger plötzlich einsetzenden Kristallisationsvorganges.

Die metamikte Umbildung geschieht wahrscheinlich unter dem Einfluß der α -Strahlung der radioaktiven Elemente, die in diesen Mineralien enthalten sind. Da andere Minerale mit viel höherem Gehalt an radioaktiven Elementen keine Veränderung ihres Gitteraufbaues erleiden, muß die metamikte Umbildung in der Natur der Kristalle begründet sein, an denen sie beobachtet wird. Da diese Kristalle durch einen ungewöhnlichen Grad von isomorphen Vertretungen charakterisiert sind, muß angenommen werden, daß hierdurch eine gewisse Unstabilität des Gitters entsteht, welche die Voraussetzung für das Eintreten der metamikten Umbildung ist.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Freiburg i. B. ausgeführt. Herrn Professor Dr. Noddack bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung, für die Überlassung der Minerale sowie für viele Ratschläge und Hinweise zu großem Dank verpflichtet. Ferner danke ich Herrn Professor Dr. Kast für anregende Diskussionen und freundliche Förderung.

Halle (Saale), Institut f. experim. Physik der Martin-Luther-Universität, August 1941.

Eingegangen am 1. September 1941.

Zur Struktur von Tetramethylhämatoporphyrin C.

Von H. O'Daniel und A. Damaschke, Berlin-Dahlem.

In einer Arbeit von H. Fischer und R. Müller¹⁾ beschreibt H. Steinmetz die Kristalle des C-Esters von Tetramethylhämatoporphyrin $C_{38}H_{46}O_6N_4$ (Schmelzpunkt 140°) als rhomboedrisch-pseudokubisch oder nur pseudorhomboedrisch. Der sehr gut kristallisierende Körper wurde bereits vor längerem von H. Fischer dem einen von uns (O'D.) zum Zwecke einer röntgenographischen Untersuchung und Nachprüfung des kristallographischen Befundes übergeben. Äußere Umstände verhinderten eine frühere Veröffentlichung.

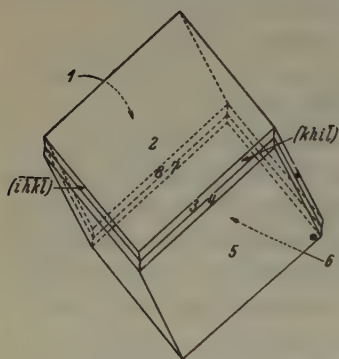


Fig. 1.

Die Untersuchung von H. Steinmetz bedarf insofern einer Ergänzung, als das dort in Kombination mit einem Rhomboeder-Pseudokubus $\{h\ 0\ \bar{h}\ l\}$ angegebene Prisma $\{11\bar{2}0\}$ sich bei allen von uns vermessenen Kristallen als eine Flächenkombination zweier Flächen mit sehr flachem einspringendem Winkel erwies (Fig. 1). Die Vermessung der Zonen parallel den Pseudowürfelfanten ergab stets Werte, welche innerhalb einer Fehlergrenze

streuten, die in Anbetracht der besonderen Schmalheit jener beiden, zudem schlecht reflektierenden Flächen als gering bezeichnet werden kann.

- | | | |
|----|---|------------------------|
| 1. | > | $90^\circ 40' \pm 5'$ |
| 2. | > | $37^\circ \pm 30'$ |
| 4. | > | $9^\circ \pm 30'$ |
| 3. | > | $43^\circ 20' \pm 30'$ |
| 5. | > | $90^\circ 40' \pm 5'$ |
| 6. | > | $37^\circ \pm 30'$ |
| 8. | > | $9^\circ \pm 30'$ |
| 7. | > | $43^\circ 20' \pm 30'$ |

1) H. Fischer u. R. Müller, Hoppe-Seyler's Z. f. physiol. Chem. 142 (1925) 155/174.

Hieraus ergibt sich der Rhomboederwinkel α zu $89^\circ 19,5'$. An jede Rhomboederfläche grenzen zwei schmale Flächen mit ungleichen Winkeln, also z. B. an $(20\bar{2}1)$ — der spätere röntgenographische Befund belegt diese Indizierung — eine Fläche mit dem allgemeinen Symbol $(k h i \bar{l})$ unter dem Winkel 46° und eine Fläche mit dem allgemeinen Symbol $(\bar{i} h \bar{k} l)$ unter dem Winkel $52^\circ 20'$. Dieses Flächentripel ergibt durch die Symmetrioperation einer sechszähligen Drehspiegelungsachse die geometrische Form der Kristalle. Wenn man nun diese Form als Zwilling würde beschreiben wollen, so könnte die sechszählige Drehspiegelungsachse kristallographisch nicht das bestimmende Element sein; vielmehr wäre für das Einzelindividuum nur eine dreizählige Achse bestimmend, also seine Zuordnung zur C_3 -Klasse notwendig.

Nicht nur diese Geometrie der Kristalle macht jedoch eine Beschreibung als Zwillinge, die durch die für die Zone $[000l]$ charakteristischen einspringenden Winkel zunächst nahegelegt schien, praktisch unmöglich, sondern auch der offenbare Mangel jeglichen Zwillings-Symmetrieelementes, das wohl kaum anders als nach der Basisfläche orientiert sein könnte. Auch die röntgenographische Untersuchung hat nirgends eine Deutung als Zwilling zugelassen. Darum wird man zwangsläufig darauf verwiesen, diese vizinalen einspringenden Flächen als Korrosionsformen des hexagonalen Prismas $\{11\bar{2}0\}$ mit hoher Winkelsymmetrie anzusehen, d. h. als einspringende Prärosionsflächen, die eine Eigentümlichkeit der Substanz bei der Umkristallisation aus Methylalkohol sind und als solche neuartig sein dürften (mit Erscheinungen am Diamant sind sie nur generell zu vergleichen, weil dort schon starke Verrundungen, die nicht mehr meßbar sind, auftreten). Diese Korrosionsformen offenbaren nun, gleich den Ätzfiguren, die geometrische Symmetrie der Kristalle: sie zeigen die Kombination eines Rhomboeders $\{20\bar{2}1\}$ mit einem steilen Rhomboeder $\{h k i \bar{l}\}$ unter 37° und einem besonders steilen Rhomboeder $\{\bar{i} h \bar{k} l\}$ unter $43^\circ 20'$, nur daß diese beiden letzten Formen als Lösungsformen sich in diesem Falle am Kristall umkehren und damit „einspringend“ werden. Als Symmetrieklasse ergibt sich somit C_{3i} .

Daß die Substanz bei der Umkristallisation schließlich auch einer gewissen Lösungstendenz unterlag, beweisen ebenso die die Wachstumsflächen in großer Zahl bedeckenden Ätzfiguren, die im übrigen den rhomboedrigen Charakter der Kristalle stellenweise noch besonders deutlich machen (Fig. 2 und 3).

Eine optische Prüfung schaltet aus, da die tiefviolette Substanz metallisch opak ist und selbst in dünngeschliffenen Schichten nur tiefrot durchscheint.

Die Röntgenuntersuchung mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ergab sowohl aus der Vermessung der Schichtlinienabstände, wie aus der Durchindizierung der

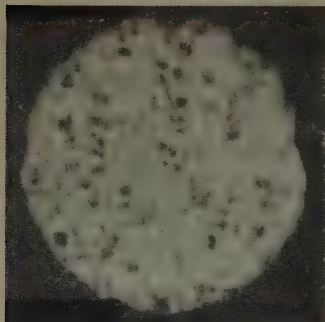
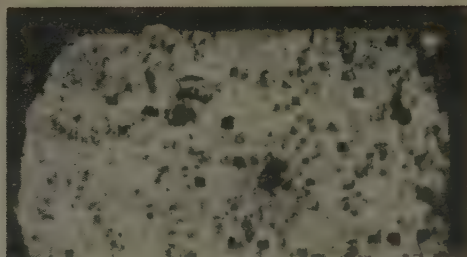


Fig. 2. Vergr. 175-fach.

Fig. 3. Vergr. ~ 130 -fach. Oben und rechts natürl. Kanten des Pseudokubus.

Drehaufnahmen, die nur durch röntgenographische Orientierung mit Hilfe zahlreicher Voraufnahmen hergestellt werden konnten, folgende Dimensionen des Elementarkörpers:

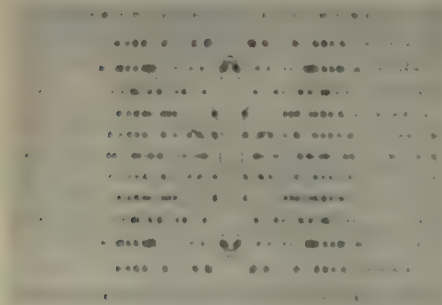
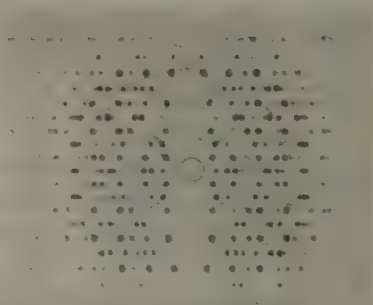
$$c_{\text{hex.}} = [111] = [0001] = 19,5_6 \text{ \AA};$$

$$a_{\text{hex.}} = [0\bar{1}1] = [1\bar{2}10] = 31,3_0 \text{ \AA}; \text{ kürzere Diagonale der Rhomboederfläche;}$$

$$[255] = [\bar{1}014] = 31,8_1 \text{ \AA}; \text{ längere Diagonale der Rhomboederfläche;}$$

$$[114] \bigcirc = [0\bar{1}12] \bigcirc = 22,2_8 \text{ \AA}; 3 \text{ Rhomboeder-Pseudokubus-Kanten;}$$

(der hier zugehörige Rhomboederwinkel α berechnet sich zu $89^\circ 14,5'$ in guter Übereinstimmung mit der kristallographischen Messung.)

Fig. 4. Drehaufnahme um $[111]$, $Cu_{K\alpha}$.Fig. 5. Drehaufnahme um $[0\bar{1}1]$ $Cu_{K\alpha}$.

$a_{rh.} = [\bar{1}\bar{2}\bar{2}] = [10\bar{1}\bar{1}] = 19,1_8 \text{ \AA}$; 3 übrigen Raumdiagonalen des Pseudokubus.

Aus 31,30 und 19,18 berechnet sich der Rhomboederwinkel α zu $109^\circ 22'$; das Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle beträgt $5452,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Es sei noch vermerkt, daß die Drehaufnahmen um $[\bar{1}\bar{2}10]$ und um $[\bar{1}014]$, sowie die um $[0001]$ und um $[10\bar{1}\bar{1}]$ nicht nur, wie zu erwarten, in bezug auf die Schichtlinienabstände! sehr große Ähnlichkeiten miteinander aufweisen, sondern auch in der überwiegenden Mehrzahl der einzelnen Reflexe, die sich nur zum Teil in den Intensitäten unterscheiden. Die Drehaufnahmen um die drei Rhomboeder-Pseudokubus-Kanten stimmen selbstverständlich völlig miteinander überein.

Von jeder der sieben gewählten Richtungen wurden ebenfalls Schwenkaufnahmen mit 30°



Fig. 6. Drehaufnahme um $[1\bar{2}\bar{2}]$ $\text{Cu}_{K\alpha}$.

Schwenkbereich hergestellt, um einen orientierenden Überblick über die Symmetrieverhältnisse zu gewinnen. Schon hier sei vermerkt, daß keine dieser Schwenkaufnahmen eine Ebenensymmetrie zum Äquator aufweist.

Bereits aus den vermessenen Elementarabständen geht hervor, daß die Wachstumsform der Substanz, der Pseudokubus, genau die doppelte c -Achse des Elementarkörpers hat, also $39,12 \text{ \AA}$. Indiziert man, folgerichtig was den Index l betrifft, das Wachstumsrhomboeder mit $\{20\bar{2}1\}$, bzw. $\{5\bar{1}\bar{1}\}$, so erbringt die Aufnahme um eine der drei übrigen Raumdiagonalen dadurch, daß sie sich als Zonenachse $[10\bar{1}\bar{1}]$, d. h. als Rhomboederkante des Elementarkörpers erweist, den Beweis dafür, daß dieser sich in korrelater Stellung zum Pseudokubus $\{20\bar{2}1\}$ befindet und somit mit $\{01\bar{1}1\}$ zu indizieren ist.

Besondere Sorgfalt wurde auch, zumal in Anbetracht der schlechten Benetzbarkeit der Substanz, auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes verwandt. Die pyknometrische Bestimmung in H_2O ergab 1,195, in bester Übereinstimmung mit einer früheren Bestimmung im Laboratorium von H. Fischer. Die Anzahl der Moleküle im rhomboedrischen Elementarkörper ergibt sich danach zu

$$\frac{1,195 \cdot 5452,5}{654,78 \cdot 1,66} = 5,995 = \text{rund } 6.$$

$h k i l$	Int.	θ	$\sin^2 \theta$	$h k i l$	Int.	θ	$\sin^2 \theta$
00.3 ¹⁾	s	6° 48'	0,01402	18.1	m—	14° 12,9'	0,06030
00.6	s	13° 37,5'	0,05549	18.4	m—	16° 49'	0,08370
01.1	m	2° 47'	0,00236	19.2	m	16° 23,5'	0,07964
01.4	ssst	9° 13'	0,02565	19.5	m—	19° 32,7'	0,11193
01.7	s	16° 3'	0,07644	1 10.0	s	17° 26'	0,08972
02.2	m—	5° 34,5'	0,00944	1 10.3	m	18° 42,5'	0,10288
02.5	ssst	11° 48,5'	0,04188	1 10.6	m	22° 19'	0,14419
03.0	m	4° 53'	0,00725	1 11.1	m	19° 15,7'	0,10882
03.3	sst	8° 22'	0,02117	1 11.4	m—	21° 18,5'	0,13205
03.6	m	14° 31,5'	0,06290	1 12.2	m	21° 22,3'	0,13280
04.1	s	6° 53'	0,01436	1 12.5	m	23° 59,2'	0,16527
04.4	m	11° 11,2'	0,03764				
05.2	m+	9° 21,1'	0,02641	20.1	sst	3° 57,5'	0,00477
05.5	s	14° 3'	0,05894	20.4	m	9° 38'	0,02800
06.0	m+	9° 48'	0,02897	21.2	s	6° 13,5'	0,01176
06.3	m+	11° 57,5'	0,04293	21.5	st	12° 9'	0,04430
06.6	m	16° 56'	0,08483	22.0	s	5° 38'	0,00964
07.1	m—	11° 42'	0,04112	22.3	m	8° 49,7'	0,02356
07.4	st	14° 40,3'	0,06415	22.6	s	14° 48,7'	0,06536
07.7	ss	19° 49,5'	0,11502	23.1	ssst	7° 27,3'	0,01684
09.3	m—	16° 21,7'	0,07936	23.4	m—	11° 32,7'	0,04006
0 10.1	s	16° 41'	0,08242	24.2	m	9° 44,5'	0,02863
0 11.5	s	21° 37,5'	0,13581	25.0	st	10° 12,5'	0,03141
0 12.3	s	21° 7,5'	0,12989	25.3	ssst	12° 17,5'	0,04532
0 13.1	m	21° 48,7'	0,13805	25.6	m	17° 10'	0,08712
0 13.4	m—	23° 42,5'	0,16167	26.1	s	12° 1,6'	0,04342
				26.4	m	14° 58'	0,06670
10.2	ssst	4° 47,5'	0,00689	27.2	m—	14° 13'	0,06031
10.8	s	18° 22,5'	0,09934	27.5	s	17° 43,5'	0,09269
11.0	sst	2° 49'	0,00241	28.0	m—	15° 3,5'	0,06750
11.3	st	7° 20,5'	0,01633	28.3	m	16° 34'	0,08130
12.1	st	4° 51,5'	0,00717	28.6	m—	20° 33,7'	0,12335
12.4	m	10° 2,5'	0,03040	2 10.2	s	19° 2,9'	0,10651
13.2	m+	7° 25'	0,01666	2 10.5	s	21° 53,5'	0,13902
13.5	m—	12° 49'	0,04921	2 11.0	m+	20° 6,5'	0,11820
14.0	sst	7° 28'	0,01689	2 11.3	m	21° 18'	0,13195
14.3	ssst	10° 6,5'	0,03080	2 11.6	m—	24° 38'	0,17373
14.6	m	15° 37,5'	0,07255				
15.1	st	9° 21,5'	0,02644	30.0	= 03.0		
15.4	s	12° 53,5'	0,04978	30.3	= 03.3		
16.2	m	11° 39,5'	0,04083	30.6	= 03.6		
16.5	m	15° 44'	0,07353	31.1	m—	6° 17,5'	0,01201
17.0	m	12° 22,9'	0,04598	31.4	m	10° 49,3'	0,03526
17.3	m	14° 9,5'	0,05983	32.2	sst	8° 25,5'	0,02147
17.6	m	18° 35'	0,10156	32.5	st	13° 26'	0,05397

¹⁾ Statt des Index i ist jeweils ein Punkt . gesetzt.

<i>h k l</i>	Int.	θ	$\sin^2 \theta$	<i>h k l</i>	Int.	θ	$\sin^2 \theta$
33.0	sst	8° 29'	0,02176	55.0	s	14° 14'	0,06045
33.3	st	10° 52,5'	0,03560	55.3	m—	15° 49,5'	0,07437
33.6	m	16° 9,5'	0,07745	55.6	m	19° 56'	0,11623
34.1	m+	10° 11,5'	0,03131	56.1	m	15° 52,2'	0,07478
34.4	m+	13° 30,5'	0,05456	56.4	m	18° 15'	0,09807
35.2	s	12° 19'	0,04550	58.3	s	20° 6,5'	0,11819
35.5	s	16° 16'	0,07846	58.6	s	23° 28,5'	0,15868
36.0	m+	13° 1'	0,05073	59.1	s	20° 28,3'	0,12232
36.3	m	14° 43,7'	0,06464				
36.6	st	19° 2,5'	0,10644	60.0	=	06.0	
37.4	m—	17° 18'	0,08843	60.3	=	06.3	
38.5	m—	20° —	0,11698	60.6	=	06.6	
39.3	m	19° 13'	0,10833	61.1	st	10° 58,3'	0,03622
39.6	m	22° 48'	0,15017	61.4	m	14° 6,2'	0,05937
3 10.4	m—	21° 43'	0,13691	62.2	m	12° 40,3'	0,04812
				62.5	m	16° 29,4'	0,08057
40.2	st	7° 57'	0,01913	63.0	=	36.0	
41.0	=	14.0		63.3	=	36.3	
41.3	=	14.3		63.6	=	36.6	
41.6	=	14.6		64.4	s	17° 4,5'	0,08621
42.1	s	8° 49,1'	0,02350	65.2	=	19.2	
42.4	ssst	12° 33,5'	0,04728	65.5	=	19.5	
43.2	sst	10° 55,5'	0,03592	66.0	m+	17° 9,5'	0,08703
43.5	st	15° 10,5'	0,06852	66.3	s	18° 31'	0,10086
44.3	m	13° 15,5'	0,05260	69.0	st	21° 47'	0,13772
44.6	m	17° 54'	0,09447	69.3	s	22° 55'	0,15163
45.1	st	13° —	0,05060				
46.2	s	15° 1'	0,06713	70.2	=	35.2	
46.5	m—	18° 26'	0,09998	70.5	=	35.5	
47.3	s	17° 21'	0,08893	71.0	=	17.0	
47.6	m	21° 11'	0,13058	71.3	=	17.3	
48.1	s	17° 35'	0,09126	71.6	=	17.6	
49.5	s	22° 27,5'	0,14593	72.4	m	16° 17'	0,07862
4 10.0	s	20° 46,5'	0,12581	73.2	m—	15° 18,5'	0,06970
4 10.3	m—	21° 56,3'	0,13958	73.5	s	18° 40,6'	0,10255
				74.3	=	47.3	
50.4	st	12° 14'	0,04490	74.6	=	47.6	
51.2	st	10° 8,6'	0,03102	76.2	m	19° 11,7'	0,10810
51.5	st	14° 36'	0,06354	77.0	=	2 11.0	
52.0	=	25.0		77.3	=	2 11.3	
52.3	=	25.3		77.6	=	2 11.6	
52.6	=	25.6		78.1	=	0 13.1	
53.1	=	07.1		78.4	=	0 13.4	
53.4	=	07.4					
53.7	=	07.7		80.4	s	16° 1,5'	0,07620
54.2	s	13° 36,5'	0,05535	81.2	m—	14° 45'	0,06482
54.5	m—	17° 14'	0,08777	81.5	m—	18° 14,5'	0,09799

$h k l$	Int.	θ	$\sin^2 \theta$	$h k l$	Int.	θ	$\sin^2 \theta$
82.0	= 28.0			96.3	= 69.3		
82.3	= 28.3						
82.6	= 28.6			10 0.2	s	17° 8,5'	0,08687
84.2	m	18° 5,8'	0,09648	10 1.0	= 1 10.0		
84.5	s	21° 0,6'	0,12855	10 1.3	= 1 10.3		
85.3	= 58.3			10 1.6	= 1 10.6		
85.6	= 58.6			10 2.4	m—	20° 44,8'	0,12548
				10 3.2	s	20° 8,5'	0,11857
90.3	= 09.3			10 4.0	= 4 10.0		
91.1	= 56.1			10 4.3	= 4 10.3		
91.4	= 56.4						
92.2	ss	17° 17,9'	0,08841	11 0.1	m	18° 20,7'	0,09906
92.5	m—	20° 25,5'	0,12179	11 1.5	= 49.5		
93.3	= 39.3			11 2.0	= 2 11.0		
93.6	= 39.6			11 2.3	= 2 11.3		
94.1	= 1 11.1			11 2.6	= 2 11.6		
94.4	= 1 11.4						
95.2	ss	20° 52,5'	0,12698	12 0.3	= 0 12.3		
96.0	= 69.0			12 1.1	s	20° 58,4'	0,12811

Zeichen: ssst = sehr sehr stark

sst = sehr stark

st = stark

m+ = mittelstark

m = mittel

m— = mittelschwach

s = schwach

ss = sehr schwach

Die Indizierung der Drehaufnahmen um die $c_{\text{hex.}}$ - und um die $a_{\text{hex.}}$ -Achse mit 280 Reflexen erwies die volle Gültigkeit der Rhomboederbedingung. (Siehe die Tabelle der vermessenen Reflexe.) Damit ergeben sich als mögliche Raumgruppen:

$$C_{3v}^4, C_{3d}^2, C_{3v}^5, C_{3v}^6, D_3^7, D_{3d}^5, D_{3d}^6.$$

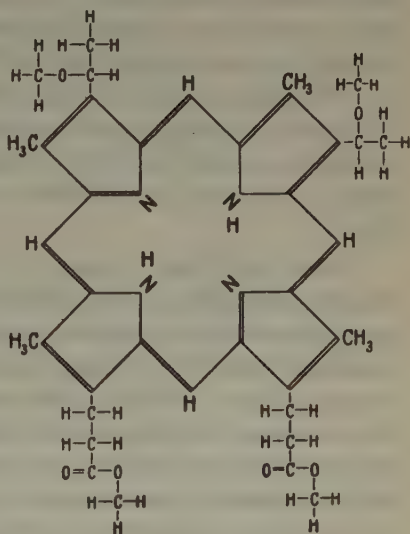
C_{3v}^6 und D_{3d}^6 schalten u. a. schon wegen Nichterfüllung der Auslöschungsgesetze aus; denn ($h \bar{h} 0 l$) erscheint auch mit $l = \text{ungerade}$. Außerdem zeigen weder die entsprechenden Schwenk-, noch die mit großer Sorgfalt hergestellten Laue-Aufnahmen Ebenensymmetrie. Die letzteren konnten nicht an orientierten Dünnschliffen (wegen der Löslichkeit der Substanz in Canadabalsam, bzw. in organischen Lösungsmitteln) hergestellt werden, sondern wurden in 14 verschiedenen Richtungen von dem unversehrten und genauestens röntgenographisch orientierten Kristall gewonnen.

Durch das Fehlen der Symmetrieebenen in den Schwenk- und Laue-Aufnahmen fallen wiederum C_{3v}^5 und D_{3d}^5 fort, letztere wohl auch deswegen, weil in ihr die 6zählige Punktlage schon speziell ist ($x x z$ usw.) und man bei der Art des Moleküls ohne Zweifel eine allgemeinste Punktlage $x y z$ würde wählen müssen. Die C_{3v} -Klasse dürfte insgesamt auch wegen der Morphologie der Kristalle, die durch ein Rhomboeder bestimmt wird, ausfallen. — D_7^3 müßte bei Durchstrahlung in Richtung einer 2zähligen Achse ein drehsymmetrisches Laue-Bild ergeben, was nicht der Fall ist. Hierdurch kommt auch diese Raumgruppe in Fortfall. — C_3^4 dürfte unwahrscheinlich sein nicht nur, weil in ihr die allgemeinste Punktlage nur 3zählig ist und ihre doppelte Besetzung bei $Z = 6$ nicht naheliegt, sondern auch wiederum wegen der Morphologie der Kristalle.

Als wahrscheinlichste Raumgruppe verbleibt somit $C_{3i}^2 - R\bar{3}$, mit Besetzung der allgemeinsten Punktlage (f) $x y z$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem geometrisch-kristallographischen Befund.

In Analogie zur Struktur von Phthalocyanin, deren vollständige Bestimmung von J. M. Robertson¹⁾ durchgeführt wurde, dürfte wohl auch der Porphinring selbst des Tetramethylhämatoporphyrins, das als solches übrigens keinerlei Molekülsymmetrie aufweist, planar gebaut sein und so seine Anordnung im Gitter erfahren; denn dieser Porphinring $C_{20}H_{14}N_4$ unterscheidet sich vom inneren Porphyrizinring $C_{16}H_{10}N_4$ des Phthalocyanins nur dadurch, daß an Stelle der die vier Pyrrol-

kerne verknüpfenden Stickstoffbrücken hier vier Methinbrücken treten, während die Verteilung von Doppel- und Einfachbindungen vollkommen gleich bleiben. Dagegen ist zu erwarten, daß, im Gegensatz zum vollkommen ebenen Bau des ganzen Phthalocyaninmoleküls mit seinen vier angehängten Benzolringen, die an den Porphinring an-



1) J. M. Robertson, J. chem. Soc. London (1935) 615/621 und (1936) 1195 bis 1209.

gehängten Ketten des Dimethyläther-dimethylesters von Hämatoporphyrin sich nicht in der Ebene des Porphyrinrings anordnen und möglicherweise um ihre Bindung an den Ring rotieren. Der planare Teil des Moleküls wird in Anbetracht der Dimensionierung des Elementarkörpers wahrscheinlich mit relativ nur geringer Neigung gegen (0001) — dies wegen der Asymmetrie des ganzen Moleküls — im Gitter orientiert sein, wobei die Annäherung der Molekülschwerpunkte an die Lagen $(d) \frac{1}{2}00\bigcirc$ und $(e) 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bigcirc$ einer möglichst gleichmäßigen Raumerfüllung am besten Rechnung tragen würde.

Die großperiodische Struktur der Substanz machte sie nun besonders geeignet, eine früher ausgearbeitete Methode zur Untersuchung solcher Strukturen mit besonders langwelliger Röntgenstrahlung¹⁾²⁾ hier erneut zu erproben. Es wurde eine 30°-Schwenkaufnahme um die Pseudokubuskante [114] mit Al_K -Strahlung bei $\sim 21,5$ KVe und ~ 8 mA, bei 64stündiger Belichtung hergestellt. Die Aufnahme weist erwartungsgemäß nur wenige, jedoch meist scharfe Reflexe auf, im Äquator 4, in einer ersten Schichtlinie 3 und in einer zweiten Schichtlinie 2; hiervon erscheinen nur zwei Schichtlinien-Reflexe symmetrisch zum Äquator. Schon aus der Vermessung von nur einem besonders scharfen dieser Reflexe der ersten Schichtlinie ergibt sich eine Identitätsperiode von $22,2_5$ Å. Die Indizierung von 4 sehr guten Reflexen erbringt für a_{hex} $31,2_4$ Å und für c_{hex} $19,5_4$ Å.

Diese Werte liegen denen, die aus einer Mittelung der sehr zahlreichen Schichtlinien- und Einzelreflex-Vermessungen der mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung hergestellten Aufnahmen gewonnen wurden, beachtlich nahe. Das wesentlich höhere Auflösungsvermögen der langwelligen Röntgenstrahlung gibt ihnen, trotz ihrer Gewinnung aus nur wenigen Vermessungen, ein besonderes Gewicht, was die Genauigkeit der zweiten und erst recht der ersten Dezimale dieser besonders großen Zahlen betrifft. Zwar stehen ihnen, wie gesagt, Werte entgegen, die auf Grund zahlreicher Vermessungen von Aufnahmen niedrigeren Auflösungsvermögens erhalten wurden; doch ist deren Streuung auch entsprechend höher. Es sei noch vermerkt, daß bereits eine Aufnahme mit Cr_K -Strahlung, ebenfalls um [114], bei ihrer Vermessung eine merkliche Einschränkung in der Streuung der sich ergebenden Werte zeigt. Wir möchten meinen, daß Aufnahmen mit besonders langwelliger Röntgenstrahlung wegen deren hohem Auflösungsvermögen bei Substanzen mit großen Gitterdimensionen, die durch Unter-

1) H. O'Daniel, Z. Kristallogr. (A) 88 (1934) 304/316.

2) H. O'Daniel, Z. Kristallogr. (A) 92 (1935) 221/252.

suchungen mit normal gebräuchlichen Wellenlängen mit erheblichen Fehlergrenzen sich ergeben, eine nützliche Ergänzung im Hinblick auf die Genauigkeit dieser Dimensionen darstellen. Sie machen natürlich Aufnahmen mit zahlreichen Reflexen schon wegen der zu einer Raumgruppenbestimmung notwendig weitgehenden Indizesstatistik nicht entbehrlich.

Berlin-Dahlem, 27. Juni 1941.

Mineralogisches Institut der Techn. Hochschule München und Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem.

Eingegangen am 17. Juli 1941.

Zur Struktur von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ und Na_2BeF_4 .

Von H. O'Daniel und L. Tschelschwill, Berlin-Dahlem.

Seit langem besteht ein erhöhtes praktisches Interesse, in die Struktur der drei Modifikationen von Ca_2SiO_4 einen Einblick zu gewinnen, da diese Verbindung eine hervorragende Rolle als Bestandteil der Portlandzementklinker spielt und mitverantwortlich ist für seine charakteristischen Eigenschaften. Doch auch vom kristallchemischen Standpunkt wäre die Aufklärung wichtig, welche Kristallstrukturen vorliegen und wo, wenn nicht alle drei, so doch wenigstens zunächst einmal eine Modifikation von Ca_2SiO_4 ihre Einreihung in die Strukturen vom Formeltyp A_2BX_4 finden könnte.

Bekanntlich existieren drei Modifikationen: $\gamma \rightleftharpoons 675^\circ \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons 1420^\circ \rightleftharpoons \alpha$, wobei der strukturelle Unterschied zwischen der β - und der α -Modifikation auf Grund der großen Ähnlichkeit der Pulverdiagramme, der spezifischen Gewichte und der optischen Daten nur auf einem geringfügigen Gitterumbau beruhen wird. Um die kristallographische Identifizierung haben zahlreiche Autoren sich seit je bemüht, und zwar vor allem auf optischem Wege, da es bisher nicht gelungen ist, auch nur eine Modifikation in meßbaren Kristallen zu erhalten, vielmehr die drei verschiedenen Formen z. T. metastabil oder stabilisiert durch kleine Fremd Beimengungen nur in mikroskopischer Feinheit der Untersuchung zugänglich sind. Allerdings ist eine Kristallart, die mit $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ bezeichnet wird, unter dem Namen Larnit als natürliches Mineral aus einem kontaktmetamorphen Vorkommen 1929 bekannt geworden¹⁾, doch auch hier wieder nicht in wohlkristallisierter Form, so daß seine Identifizierung auf analytischen und optischen Methoden beruht. — Für die α -Form werden als wahrscheinlichste Kristallsysteme das triklin oder monokline angegeben, während $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ rhombisch oder triklin und $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ monoklin kristallisieren sollen²⁾. Das Fehlen

1) C. E. Tilley, Min. Mag. 22 (1929) 77—86; C. E. Tilley und H. F. Harwood, Min. Mag. 22 (1931) 439—468.

2) A. L. Day, E. T. Allen, E. S. Shepherd, W. P. White und F. E. Wright, Tscherm. Min. und Petr. Mitt. 26 (1907) 169—232; G. A. Rankin und F. E. Wright, Z. anorg. allg. Chem. 92 (1915) 213—296; W. Dyckerhoff, Dissertation, Frankfurt 1925; Imm. Weyer, Dissertation, Kiel 1930; N. Sundius, Z. anorg. allg. Chem. 218 (1933) 343—352.

wohl ausgebildeter Kristalle oder wenigstens isolierbarer, sicher identifizierter Kristallsplitter ist auch der Grund, weshalb bisher eine Strukturbestimmung aussteht. Da auch kein Weg gewiesen werden konnte, solche Kristalle herzustellen, ist der direkte Zugang zu einer Strukturaufklärung vorläufig noch verschlossen. Denn mit Hilfe der seit langem bekannten, äußerst linienreichen und komplizierten Debye-Diagramme, die wohl zu einer Identifizierung ausreichen, dürfte bei der niedrigen Symmetrie kaum eine solche Strukturaufklärung gelingen.

Wie schon in unserer Arbeit zur Struktur von Na_2BeF_4 ¹⁾ ausgeführt wurde, wählten wir diese Substanz, die sich als dem $S\ 1_2$ -Olivin-Typ zugehörig erwies, als mögliches Modell für eine der drei Modifikationen von Ca_2SiO_4 . Ein Vergleich nun der Pulveraufnahmen von Na_2BeF_4 und $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ läßt eine weitgehende Übereinstimmung erkennen, die ein Ver-

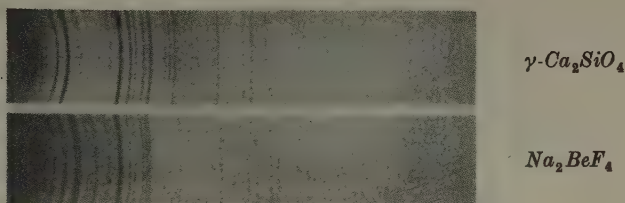


Fig. 1. Pulveraufnahmen $\text{CuK}\alpha$. Kameradurchmesser 57,3 mm.

gleich zwischen den Pulveraufnahmen von Mg_2SiO_4 oder MgCaSiO_4 und $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ noch nicht aufweist (Fig. 1).

Wie in vielen Fällen, so ist auch bei den verschiedenen Substanzen des $S\ 1_2$ -Typs, der sich durch sein Auftreten bei einer ständig wachsenden Zahl von Verbindungen der Orthosilikate und -phosphate als sehr verbreitet erweist, das Bild der Pulveraufnahmen so vielseitigen Veränderungen unterworfen, daß selbst bei der ähnlichen Bauanlage zwei beliebig herausgegriffene Diagramme so wenig miteinander vergleichbar sein können, daß sie keinerlei Anhalt mehr für das Vorliegen des gleichen Strukturtyps bieten. Der hier zugrunde liegende Bau wird bekanntlich bestimmt durch die mehr oder weniger pseudo-hexagonale und dichte Packung der Sauerstoffionen. In deren Lücken treten die kleinen Kationenarten derart ein, daß sie eine tetraedrische 4-Koordination der Anionen aufweisen, wobei in den bisher untersuchten Substanzen nur die Hälfte dieser tetraedrischen

1) H. O'Daniel und L. Tscheischwili, Z. Kristallogr. (A) **103** (1941) 178 bis 185.

Lücken besetzt ist. Die Besetzung der Lücken, die eine oktaedrische 6-Koordination der Anionen aufweisen, erfolgt zur Hälfte bei Substanzen des Formeltyps A_2BX_4 durch die größeren Kationenarten A . Die Füllung gerade dieser Lücken weist aber eine große Variationsbreite auf, sowohl was die Art und Größe der Kationen angeht, als auch was die Zahl der besetzten Lücken betrifft, so daß hierdurch besonders eine Verzerrung der Koordinations-Oktaeder stattfindet. Von Substanzen des Formeltyps A_2BX_4 über A_3BX_4 (Li_3PO_4) bis vermutlich zu A_4BX_4 , worauf F. Zambonini und F. Laves¹⁾ im Hinblick auf Li_4SiO_4 hinwiesen, mit dessen Darstellung und Prüfung wir beschäftigt sind, erweist sich dieser Strukturtyp als Ordnungsprinzip. Hierbei können die A_z wiederum innerhalb eines Minerals unter sich verschiedene Kationenarten sein. Neuerdings konnte E. Thilo²⁾ die Zuordnung von $Mg_3(PO_4)_2$ und $Li_3Fe^{3+}(PO_4)_4$ ebenfalls zum $S1_2$ -Typ wahrscheinlich machen. Eine volle Besetzung aller Lücken wäre nach Zambonini und Laves bei Substanzen $A_4B_2X_4$ ($Li_4Be_2O_4$) zu erwarten. Mit einer solchen Variabilität innerhalb eines Gittertyps ist zwangsläufig eine starke Veränderlichkeit der Strukturparameter verbunden, die sich in einer mehr oder weniger weitreichenden Änderung des Bildes der Pulveraufnahmen ausdrückt, die häufig genug größere als die wirklich vorhandenen Gitterunterschiede vortäuschen.

Gerade das Beispiel des $S1_2$ -Typs erweist wieder deutlich die Notwendigkeit, die Forderung nach einer Gleichheit des Formeltyps als notwendige Voraussetzung für das Vorliegen eines im Prinzip gleichen Gitterbaues nicht nur bei Strukturen mit »Lücken«-Gittern, sondern überhaupt fallen zu lassen. Denn es steht zu erwarten, daß ähnliche Fälle — sie mehrten sich in der letzten Zeit allenthalben — in zunehmendem Maße auftreten werden, zumal bei den durch ihre lückenhafte Sauerstoffionenpackung charakterisierten Silikaten. Hier wäre unseres Erachtens die Bezeichnung einer Homöotypie am Platze, die genau so wie die Isotypie eine Isomorphie, d. h. eine mehr oder weniger beschränkte isomorphe Mischbarkeit zweier Substanzen — es sei nur an das Beispiel $CaF_2 - YF_3$ erinnert — einschließen kann.

Für unsere spezielle Aufgabe wurde das Ausgangsmaterial von Na_2BeF_4 auf einem Wege gewonnen, den wir in unserer früheren Arbeit bereits ausführlich beschrieben haben. Über die Indizierung der dort gewonnenen Dreh- und Weißenberg-Aufnahmen ergab sich zwangsläufig die Durchindizierung der Pulveraufnahme. Nachdem wir die weitgehende Überein-

1) F. Zambonini und F. Laves, Z. Kristallogr. 83 (1932) 26—28.

2) E. Thilo, Naturwiss. 29 (1941) 239.

stimmung dieser Aufnahme mit einer solchen von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ festgestellt hatten, wurde mit besonderer Sorgfalt neues Material von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ für Vergleichsaufnahmen bester Qualität hergestellt. Wir legten Wert darauf, die in einer Arbeit von E. Brandenberger¹⁾ gegebene Vorschrift G. Ber- gers zur Herstellung von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ aus $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ und 5% $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ zu verbessern. Der zeitlich stark verzögerte Übergang von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, der zwischen 675° und 1420° stabilen Modifikation, in $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, der mit einem starken positiven Volumeneffekt verbunden ist, wird danach durch jene Beimengung so stark beschleunigt, daß dieser Zerfall sofort beim Abkühlen und vollständig eintritt. Um jede Möglichkeit eines Auftretens eigener Linien oder einer Veränderung der Gitterdimensionen auszuschließen, versuchten wir mit Erfolg, die Menge des Zusatzes von $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ bis auf 1% herabzudrücken. Das Gemisch wurde eine Stunde lang bei 1450° erhitzt; das aus dem Ofen entfernte Präparat zeigte den erwarteten Zerfall und eine hellrosa, also wesentlich hellere Farbe als das rötliche Dunkelgrau der Substanz mit 5%igem Zusatz. Die optische Prüfung bewies das Vorliegen eines praktisch einheitlichen Materials mit der Lichtbrechung des $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Das Röntgendiagramm zeigte zudem eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem von E. Brandenberger²⁾ sowohl in bezug auf Linienzahl und -lage, als auch auf die Intensitäten.

Zur Indizierung der Pulveraufnahme beschränkten wir folgenden Weg: Durch einen Vergleich mit der Aufnahme von Na_2BeF_4 war es leicht, die Linien der Netzebenen ($h00$), ($0k0$) und ($00l$) auszuscheiden und damit die Gitterkonstanten in erster Näherung festzulegen. Mit Hilfe dieser Ausgangswerte wurde das Diagramm durchindiziert und durch eine exakte Fehlerverteilung wurden diese Werte im Näherungsverfahren verbessert. Es gelang die Indizierung sämtlicher Linien bis $\vartheta = 50^\circ$, bis wohin sie wegen ihrer Schärfe gut zu vermessen waren (siehe Tabelle I).

Es ergeben sich folgende Gitterkonstanten:

$$a = 5,06 \pm 0,02 \text{ \AA}; b = 11,28 \pm 0,06 \text{ \AA}; c = 6,78 \pm 0,04 \text{ \AA}.$$

Hieraus ergibt sich das Achsenverhältnis zu

$$a : b : c = 0,4485 : 1 : 0,6011.$$

Bei einem spezifischen Gewicht von 2,97 (nach A. L. Day c. s.³⁾ und F. M. Lea und C. H. Desch⁴⁾) erhält man für die Anzahl der Moleküle in

1) E. Brandenberger, Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 14 (1934) 473—477.

2) A. a. O.

3) A. a. O.

4) F. M. Lea und C. H. Desch, Chemie des Zementes und Betons 1937.

Tabelle I.

Na_2BeF_4				$\gamma-Ca_2SiO_4$				Koin- zidenz
θ	Int.	$\sin^2 \theta$	hkl	θ	Int.	$\sin^2 \theta$	hkl	
7° 54,3'	ss	0,01891	020	7° 50,1'	s	0,01858	020	143
10° 33,3'	st	0,03355	021	10° 8,1'	mst	0,03117	021	
11° 28'	s	0,03952	101	10° 56,4'	m	0,03602	101	
12° 0,5'	st	0,04323	111	11° 35,4'	mst	0,04036	111	
13° 27,6'	sss. verw.	0,05418	002	13° 5,4'	s verw.	0,05129	002	
13° 51,6'	sss	0,05739	121	—	—	—	—	
15° 15,9'	sst	0,06932	130	14° 44,6'	st	0,06475	130	
—	—	—	—	15° 26,6'	ms	0,07090	022	
16° 57,9'	sst	0,08514	112	16° 21'	sst	0,07924	112	
—	—	—	—	17° 9'	ms	0,08695	041	
18° 24,9'	sst	0,09979	200	17° 42,3'	m	0,09249	200	
18° 51,9'	sst	0,10455	210	18° 15,3'	m	0,09812	210	
20° 7,2'	s	0,11833	211	19° 18,3'	ms	0,10929	211	
20° 43,2'	s	0,12518	132	20° 3,6'	s	0,11765	132	
—	—	—	—	20° 45,6'	s	0,12564	042	172
21° 16,2'	m	0,13159	221	—	—	—	—	
—	—	—	—	21° 27,6'	s	0,13384	230	
22° 19,2'	ss	0,14423	150	22° 3,6'	ss	0,14106	150	
23° 4,5'	s	0,15362	202	22° 24,3'	ms	0,14528	202	
23° 43,5'	ss	0,16188	151	23° 3,3'	s	0,16336	151	
24° 43,5'	sst	0,17494	222	23° 48,9'	st	0,16304	222	
25° 4,5'	s	0,17961	060	24° 9,9'	ms	0,16758	060	
26° 7,8'	m	0,19396	133	25° 16,2'	mst	0,18223	133	
26° 58,8'	m	0,20587	152	26° 1,2'	mst	0,19244	152	
27° 59,1'	ms	0,22018	004	27° 7,5'	m	0,20788	004	
28° 32,1'	ms	0,22819	310	27° 31,5'	s	0,21357	310	
28° 59,1'	ms	0,23481	062	—	—	—	—	
—	—	—	—	28° 10,8'	mst	0,22306	024	
29° 26,1'	s	0,24150	311	—	—	—	—	172
—	—	—	—	29° 33,1'	ss verw.	0,24323	162	
31° 14,4'	ms	0,26897	330	—	—	—	—	
—	—	—	—	30° 17,1'	m	0,25432	153	
32° 5,7'	s	0,28230	331	—	—	—	—	
—	—	—	—	30° 59,4'	m	0,26514	312	
32° 35,7'	s	0,29020	134	31° 35,4'	m	0,27134	134	
—	—	—	—	31° 50,7'	ss	0,27838	322	
33° 17,7'	ms	0,30134	063	32° 23,7'	s	0,28703	063	
34° 15'	sss	0,31675	341	—	—	—	—	
34° 39'	sss	0,32326	332	33° 20,7'	ms	0,30215	332	
—	—	—	—	34° 6'	s	0,31431	262	
36° 9'	sss	0,34798	350	—	—	—	—	
—	—	—	—	34° 54,3'	ss	0,32743	313	

Na_2BeF_4				$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$				
ϑ	Int.	$\sin^2 \vartheta$	hkl	ϑ	Int.	$\sin^2 \vartheta$	hkl	Koinzidenz
37° 39,3'	sss	0,37320	115	36° 27,6'	ss verw.	0,35315	115	
—	—	—	—	37° 25,6'	ms	0,36935	400	
39° 18,6'	ms	0,40135	410	—	—	—	—	
—	—	—	—	38° 0,9'	m	0,37928	352	
40° 9,9'	ss	0,41603	411	—	—	—	—	
—	—	—	—	38° 42,9'	ms	0,39118	280	
41° 3,9'	ss	0,43154	281	39° 19,2'	ss	0,40163	281	
41° 54,9'	ss	0,44627	314	—	—	—	—	
—	—	—	—	40° 45,1'	s	0,42613	362	
43° 24,9'	s	0,47237	282	41° 37,8'	ms	0,44120	282	422
44° 40,5'	s	0,49433	006	42° 46,8'	m	0,46130	006	
45° 55,5'	sss	0,51616	026	—	—	—	—	
46° 33'	ms	0,52704	065	44° 20,4'	sss	0,49081	065	
—	—	—	—	44° 50,4'	ms	0,49721	442	
47° 37,8'	ms	0,54580	165	45° 41,4'	s	0,51203	165	
				48° 51'	s	0,56726	2.10.1	335
				49° 36,6'	ms	0,58013	364	
				50° 24,6'	s	0,59386	424	

der Elementarzelle $Z = \frac{2,97 \cdot (5,058 \cdot 11,276 \cdot 6,778)}{172,22 \cdot 1,66} = 4,016 = \text{rund } 4$. Molekularvolumen ist 96,65.

Die systematischen Auslöschungen verweisen auch hier auf die Raumgruppe $D_{2h}^{16} - Pbnm$. Es sind somit nicht nur alle Voraussetzungen erfüllt, den $S1_2$ -Typ für $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ zu diskutieren, vielmehr erscheint uns seine Einreihung in diesen Typ zwangsläufig auf Grund der weitestgehenden Ähnlichkeit mit Na_2BeF_4 . Die Aufweitung des $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Gitters gegenüber dem von Na_2BeF_4 ist sehr gleichmäßig und beträgt in den Richtungen der drei kristallographischen Achsen jeweils etwa 3,5%.

$$\text{Na}_2\text{BeF}_4 \quad a = 4,89_2 \quad b = 10,90_0 \quad c = 6,56_0$$

$$\Delta = 0,17 \quad \Delta = 0,38 \quad \Delta = 0,22$$

$$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \quad a = 5,06 \quad b = 11,28 \quad c = 6,78.$$

Hiermit ist es also gelungen, für $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ Isotypie mit der Olivin-Struktur nachzuweisen und eine Bresche in die bisher so unübersichtlichen Verhältnisse der drei Modifikationen von Ca_2SiO_4 zu schlagen. Alle Überlegungen, die wir im Zusammenhang mit dem Erscheinen von Na_2BeF_4 im $S1_2$ -Typ in bezug auf die weiten Toleranzgrenzen dieses Gittertyps in unserer früheren Arbeit¹⁾ anstellten, sind folgerichtig auf $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ zu

1) A. a. O.

übertragen, da die Gitteraufweitung absolut gleichmäßig ist. — Die von manchen Autoren¹⁾ beobachtete feine Streifung der γ - Ca_2SiO_4 -Kristalle parallel der Prismenkante, verbunden mit einer Spaltbarkeit in derselben Richtung ist z. B. bei den Olivinen ganz analog zu beobachten. Der einzige Grund dafür, daß γ - Ca_2SiO_4 bisher häufig als monoklin bezeichnet wurde, war die nicht sehr sichere Beobachtung, daß bisweilen, d. h. bei einigen Kristallen, eine Auslöschungsschiefe zu jener Streifung bis zu höchstens 3° auftrat, während die meisten Kristalle parallele Auslöschung zeigten. Wir möchten glauben, daß diese Feststellungen sich durch eine geringe Streuung in der Streifungsrichtung erklären müssen, zumal wir selbst selten eine ganz ähnliche Streuung und damit eine anscheinende geringe Auslöschungsschiefe bei dem später noch zu besprechenden faserigen Zerfallsprodukt von hochohitztem Na_2BeF_4 beobachteten, das ohne Zweifel rhombisch ist.

Die Calciumionen liegen also im γ - Ca_2SiO_4 ebenso wie im Monticellit in einer verzerrt-oktaedrisch koordinierten CaO_6 -Gruppe vor, wobei wir hier und im Folgenden stets unter Koordination die nächstnachbarliche Umgebung verstanden wissen wollen ohne Bildung eines durch Polarisierung komplexartigen Bauelementes ähnlich einer $[\text{SiO}_4]$ -Gruppe, wie es mit Recht von F. Machatschki²⁾ für CaO_4 bestritten wird. Die Tatsache des Vorliegens der CaO_6 -Koordination verdient besonderes Interesse im Hinblick auf die chemische Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Modifikationen von Ca_2SiO_4 , die zuerst E. Brandenberger³⁾ in Zusammenhang mit der Koordinationszahl glaubte bringen zu müssen. Während er bei den sehr reaktiven α - und β -Modifikationen eine CaO_4 - oder CaO_5 -Koordination als Erklärung z. B. für die hohen hydraulischen Eigenschaften der diese Modifikationen enthaltenden Zementklinker heranzieht, glaubt er bei der bei niedriger Temperatur beständigen γ -Modifikation wenigstens eine CaO_5 -Koordination annehmen zu sollen. Diese Annahmen machte er in logischer Fortsetzung der bekannten und bewährten kristallchemischen Arbeitshypothese, wonach für Normaltemperatur (bei einem Ionenradius von $1,06 \text{ \AA}$ für Ca^{2+}) der Radienquotient $\text{Ca}^{2+} : \text{O}^{2-}$ sich zu 0,8 ergibt und infolgedessen wenigstens die CaO_5 -Koordination, wenn nicht eine höhere, als die energieärmste und damit als die stabilste anzusehen ist. Hierfür spricht das Auftreten gerade dieser Koordination bei einer großen Zahl natürlicher und einer Reihe von künstlichen Mineralien. Die bei

1) A. L. Day, a. a. O.; G. A. Rankin und F. E. Wright, a. a. O.; W. Dyckerhoff, a. a. O.; Imm. Weyer, a. a. O.

2) F. Machatschki, Naturwiss. 26 (1938) 74.

3) E. Brandenberger, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Technik 2 (1936) 52.

höheren Temperaturen niedrigeren Koordinationen erklären sich dann durch das Kleinerwerden der Radienquotienten in Abhängigkeit von den im Verhältnis zu den Kationen größeren Wärmeschwings-Amplituden, d. h. von den größeren scheinbaren Ionenradien der leichteren Anionen.

Unsere Feststellung, daß im $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ die CaO_6 -Koordination als Bauelement vorliegt, weist bei Aufrechterhaltung der Brandenbergerischen Hypothese auf zweierlei hin:

1. Sollte man meinen, daß selbst $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ auf Grund des Energieinhaltes der CaO_6 -Koordination noch eine gewisse Reaktionsfähigkeit aufweisen müßte, zumal dann, wenn zu dieser Reaktion zusätzliche (OH) oder O, z. B. bei Gegenwart von H_2O , zur Verfügung stehen. Eine solche Reaktionsfähigkeit von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ bei Gegenwart von H_2O beobachtete nach mündlicher Mitteilung W. Eitel elektronenmikroskopisch. Es ist ja zu bedenken, daß eine Koordinationserhöhung durchaus nicht an den Einbau zusätzlicher Anionen gebunden zu sein braucht, sondern ebensogut in homogener Phase, d. h. durch eine polymorphe Umwandlung stattfindet; dies gilt für die Umwandlung $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Erst, wenn eine hohe Koordination erreicht werden soll, wird in vielen Fällen ein einfacher Umbau nicht mehr ausreichen und es werden zusätzliche Anionen ins Gitter eintreten müssen. Daß Monticellit mit seiner CaO_6 -Koordination absolut stabil zu sein scheint, wird man damit erklären müssen, daß innerhalb der isomorphen Reihe $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ — hiervon wird noch ausführlicher die Rede sein — die Struktur des Wirtminerals Mg_2SiO_4 bestimmend bleibt bis einschließlich des Mischungsverhältnisses 1 : 1 und daß somit hier die CaO_6 -Koordination stabilisiert wird.

2. Ist zu erwarten, daß die bekanntlich sehr reaktionsfähige β -Modifikation eine niedrigere, mit größter Wahrscheinlichkeit die CaO_4 -Koordination besitzen wird und erst recht die Höchsttemperaturmodifikation α . Wie schon eingangs gesagt, spricht alles dafür, daß der polymorphe Übergang von α - nach $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ nur mit einem ganz geringfügigen Umbau im Gitter ohne wesentliche Volumensänderung verbunden ist. Diese Hochtemperaturmodifikationen scheinen nach den Pulveraufnahmen zum wenigsten nicht höhersymmetrisch zu sein als $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, womit sich auch die optischen Befunde der bisherigen Literatur decken, obwohl andere Substanzen häufiger bei höheren Temperaturen auch höhere Symmetrien der Modifikationen zeigen. W. Büssem¹⁾, der die spezielle Kristallchemie der Zementklinkerverbindungen eingehend bespricht, meint, daß die

1) W. Büssem, Bericht Wanderversammlg. d. Ver. D. Port. Zem.-Fabr. Wien (1938) 95—130. — W. Büssem, Symposium on the Chem. of Cements, Stockholm (1938) 141—168.

«sehr dichte Packung» der α - und β -Modifikationen mit erheblichen Verzerrungen der einzelnen Bauelemente und dadurch mit niedrigster Symmetrie erkauft worden sei. — Jedenfalls steht mit diesem Koordinationswechsel sicher in Zusammenhang der bekannte, von einer sprunghaften Abnahme der Dichte begleitete positive Volumeneffekt beim Übergang der β - in die γ -Modifikation, und darüber hinaus bestätigt dieser Volumeneffekt die Vorstellung des Koordinationswechsels.

Analog hierzu stellten wir bei Na_2BeF_4 eine diskontinuierliche Volumenkontraktion bei steigender Temperatur fest. Dieser Tatsache gingen wir besonders sorgfältig nach. Die mikroskopische Beobachtung zeigte einen Modifikationswechsel reproduzierbar bei 187° . Hierbei benutzten wir einen Aluminiumblock, dessen Temperatursteigerung $1\text{--}2^\circ$ pro Minute betrug. Als Umwandlungspunkt wählten wir die Temperatur, bei der der wasserklare Kristall die erste Trübung zeigte. Um den Charakter des Effektes festzustellen, brachten wir, da die Kristalle selbst hierfür zu klein waren, die fein gepulverte Substanz in ein einseitig zugeschmolzenes, dickwandiges Quarzröhrchen ein, in das zügig ein entsprechender Quarzstab paßte, und exponierten so in einem Leitz-Dilatometer, nachdem unsere Versuche, ein Flüssigkeitsdilatometer zu benutzen, wegen der bei diesen Temperaturen bereits hohen Dampftension der gebräuchlichen Flüssigkeiten nicht zum Ziele führen konnten. Die Kontraktion, die mit dieser Hilfsvorrichtung quantitativ nicht erfaßt werden kann und sicher hinter dem wahren Wert zurückbleibt, erfolgt hier streuend zwischen 180° und 200° ; diese Streuung ist bei der angewandten Methode verständlich und dürfte die Sicherheit des mikroskopisch gefundenen Wertes von 187° nicht beeinträchtigen. Der Zerfall selbst weist eine morphologisch sehr beachtliche Ähnlichkeit mit dem Zerfall von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ auf: bei Temperaturerhöhung werden die Kristalle trübe, zerfallen aber nicht; der Zerfall tritt erst ein, wenn beim Abkühlen die Substanz reversibel in ihren Ausgangszustand zurückkehrt, abgesehen davon, daß in einigen Fällen der Zerfall stark verzögert erscheint. Dabei bläht sich der Kristall stark auf und geht in ein parallel der c -Achse feinfaseriges Pulver über, genau wie sich beim Zerfall von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ in $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ein feinfaseriges Zerfallsprodukt ergibt.

Wie bereits in unserer früheren Arbeit mitgeteilt, haben wir röntgenographisch eine Aufnahme der Substanz bei etwa 300° hergestellt; sie zeigt jedoch keine Ähnlichkeit mit Aufnahmen von α - oder $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (Fig. 2), sondern eine wesentlich größere Einfachheit. Wir haben diese Aufnahme mit Hilfe der von M. v. Schwarz und O. Summa¹⁾ modifi-

1) M. v. Schwarz und O. Summa, Forschungsarb. Metallk. Röntgenmetallogr., Folge 6.

zierten Hullschen Kurven hexagonal indizieren können (siehe Tabelle II). Eine gute Übereinstimmung der gemessenen $\sin^2 \theta$ -Werte mit den Kurven

Tabelle II.

θ	Int.	$\sin^2 \theta$	$h k l$
$11^\circ 33'$	ms	0,0401	01 $\bar{1}$ 1
$12^\circ 31,3'$	ms	0,0470	0002
$15^\circ 54'$	mst	0,0751	01 $\bar{1}$ 2
$16^\circ 52,5'$	mst	0,0843	11 $\bar{2}$ 0
$19^\circ 31'$	sss	0,1116	02 $\bar{2}$ 0
$20^\circ 36,5'$	st	0,1238	02 $\bar{2}$ 1
$21^\circ 11,9'$	s	0,1307	11 $\bar{2}$ 2
$23^\circ 36'$	mst	0,1603	02 $\bar{2}$ 2
$25^\circ 47,1'$	ss	0,1892	0004, 11 $\bar{2}$ 3
$26^\circ 24,6'$	ss	0,1978	12 $\bar{3}$ 0
$27^\circ 3,8'$	sss	0,2070	12 $\bar{3}$ 1
$27^\circ 52,8'$	s	0,2187	02 $\bar{2}$ 3, 01 $\bar{1}$ 4
$29^\circ 33,2'$	ss	0,2433	12 $\bar{3}$ 2
$30^\circ 7,9'$	sss	0,2520	03 $\bar{3}$ 0
$31^\circ 32,1'$	s	0,2736	11 $\bar{2}$ 4
$35^\circ 30,2'$	ss	0,3373	22 $\bar{4}$ 0

ergibt sich bei einem Verhältnis $c/a = 1,335$. Aus der hierdurch ermöglichten Indizierung aller Reflexe resultiert für a $5,31 + 0,02 \text{ \AA}$ und für

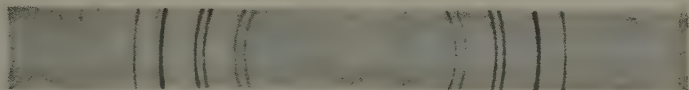


Fig. 2. Pulveraufnahme $\text{CuK}\alpha$ der Hochtemperaturmodifikation von Na_2BeF_4 .
Kameradurchmesser 73,55 mm.

c $7,08 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Wir versuchten, die Auswertung der Aufnahme noch weiter zu vervollständigen, was durch Extrapolation auf das spezifische Gewicht möglich war: für diese erhöhten Temperaturen muß infolge der Volumenkontraktion mit einer größeren Dichte gerechnet werden. Setzt man die Dichtezunahme gegenüber Na_2BeF_4 bei Normaltemperatur mit beispielsweise einmal 7% an — beim Übergang von γ - in $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ beträgt sie 10,5% (2,97 und 3,28) —, so erhöht sich das spezifische Gewicht von 2,471 auf 2,644 und die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle beträgt $Z = 2,085$, ein für $Z = \text{rund } 2$ noch diskutabler Wert. Um $Z = 3$ zu erhalten, würde man mit einem spezifischen Gewicht von 3,8 rechnen müssen, was als ausgeschlossen angesehen werden darf. Infolgedessen

fürten wir unsere Auswertung unter der Annahme von $Z = 2$ weiter durch. Hierbei verbleiben als mögliche Raumgruppen: D_{3d}^1 , C_{6h}^1 , D_{3h}^2 , D_6^1 , D_{6h}^1 . Alle anderen fallen entweder wegen Nichterfüllung der Auslöschungsbedingungen oder wegen zu großer Unwahrscheinlichkeiten in den Punktbesetzungen aus. In den vorgenannten fünf Raumgruppen wäre eine Verteilung von 8 F zweimal in der 4zähligen Punktlage (h) und von 2 Be und 4 Na in den 2zähligen Punktlagen (c), (d) oder (e) zu diskutieren.

Bei Na_2BeF_4 liegt also der Fall vor, daß die Modifikation oberhalb 187° eine höhere Symmetrie aufweist als die Tieftemperaturmodifikation. Na_2BeF_4 erweist sich somit als Modell für Ca_2SiO_4 nur bei Normaltemperatur, während dieser Modellcharakter bei erhöhten Temperaturen interessanterweise nicht bestehen bleibt. Offensichtlich lassen sich also die kristallchemischen Verhältnisse, die bei der Koordination vor allem von Ca^{2+} durch O^{2-} im Gitter vorliegen, nicht in jedem thermodynamischen Zustand auf die bei der Koordination von Na^+ durch F^- herrschenden Verhältnisse übertragen. Jedenfalls ist bei einem Radienquotient $Na^+ : F^-$ von 0,737 die NaF_6 -Koordination — der Grenzquotient ist bekanntlich $\sim 0,73$ — eine gitterenergetisch wahrscheinliche, also eine energieärmste, im Gegensatz zur CaO_6 -Koordination. Die bei höheren Temperaturen dichtere Packung, verbunden mit dem höheren spezifischen Gewicht, wird also anscheinend bei Na_2BeF_4 nicht mit den symmetrierniedrigenden Gitterverzerrungen erkauft, wie dies wohl bei Ca_2SiO_4 der Fall ist. Infolgedessen zeigt Na_2BeF_4 bei höheren Temperaturen die häufiger als das Gegenteil eintretende Erscheinung der höheren, hier hexagonalen Symmetrie.

Da natürlich die Aufklärung der Strukturen von β - und α - Ca_2SiO_4 sehr erstrebenswert bleibt, verdient eine bei Normaltemperatur von C. Marignac¹⁾ festgestellte monokline Modifikation von Na_2BeF_4 unser besonderes Interesse. Obwohl es uns bisher nicht gelungen ist, sie darzustellen, werden wir uns aus ersichtlichen Gründen sehr darum bemühen.

Eine von uns früher schon festgestellte, wahrscheinlich ebenfalls hexagonale Kristallart, die bei der Darstellung von Na_2BeF_4 mit anfiel, schloß sich durch die Analyse als weitere Modifikation dieser Verbindung aus.

In Verfolg einer von V. M. Goldschmidt²⁾ angegebenen Regel, wonach bei hoher Temperatur diejenige Kristallart stabil sein soll, welche morphotropisch mittels Substitution des kontrapolarisierenden Kations durch dessen niedrigeres Homologes, also durch ein stärker kontrapolari-

1) C. Marignac, Ann. Chim. Physique (4) 80 (1873) 48; Arch. phys. nat. (2) 46 (1873) 196.

2) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungs-Gesetze VII (1926) 105—109.

sierendes Kation erhalten werden könnte, prüften wir eine Pulveraufnahme von Cd_2SiO_4 , das wir aus CdCO_3 und Quarzmehl bei 1100° dargestellt hatten. Da diese Regel formal auf unseren Fall nicht mehr zutreffen kann, weil Mg_2SiO_4 ja bereits die gleiche Struktur wie die Tieftemperaturmodifikation $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ hat, wählten wir bewußt ein ersetzendes Kation der Nebenreihe mit ähnlichem Ionenradius, doch, was das Entscheidende ist, mit stark erhöhter kontrapolarisierender Wirkung. Wenn auch eine Interpretation der im Vergleich mit der $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Aufnahme linienärmeren Aufnahme bis jetzt nicht gelingen konnte, so ist doch eine gewisse Ähnlichkeit mit dem $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Diagramm bei kleinen Ablenkungswinkeln nicht zu übersehen. Eine solche Ähnlichkeit mit der Aufnahme der Hochtemperaturform von Na_2BeF_4 kann natürlich nicht vorliegen, da Na_2BeF_4 auch das Modell für Mg_2SiO_4 ist und entsprechend Zn_2SiO_4 mit der Hochtemperaturform von Na_2BeF_4 übereinstimmen müßte. Andererseits weist diese letztere Aufnahme keine Ähnlichkeit mit einer Aufnahme von Li_2BeF_4 (C_{31}^2) — dies wäre der Normalfall der Goldschmidtschen Regel — auf.

In diesem Zusammenhang erhebt sich nun die minerogenetisch recht interessante Frage, warum sich in der Natur zwar sehr häufig das Mg -Orthosilikat, doch nur äußerst selten, unter besonderen, bisher nur einmal beobachteten Bedingungen am Kalkkontakt als Larnit, das Ca -Orthosilikat bildet. Eine solche Bildung aus einem sich durch Erstausscheidung von Olivin differenzierenden, basischen Magma erfolgt niemals, obwohl das Ca_2SiO_4 bei hohen Temperaturen eine den Olivinen ganz ähnliche, hohe Dichte zeigt und infolgedessen ebenfalls für eine Erstausscheidung prädestiniert scheint. Auch Spuren irgendwelcher Art, die darauf hindeuten würden, daß primär einmal Ca_2SiO_4 vorhanden gewesen sein könnte, sind bisher nicht aufgefunden worden; seien diese Spuren nun Porenräume in basischen Gesteinen, die durch nachträgliche Fortführung eines Mineralbestandteiles entstanden sein könnten, oder Breccien, die dem positiven, infolge einer polymorphen Umwandlung auftretenden Volumeneffekt eines dann fortgeführten Minerals und einer späteren Wiederverfestigung ihre Bildung verdanken. Der Kalk tritt vielmehr stets, obwohl er in größeren Mengen vorhanden ist als die Magnesia, erst dann in die basischen Alumosilikate der Plagioklase ein, nachdem die Schmelze bereits reicher an Al und Si geworden ist, wenn er nicht vorher zusammen mit Mg zur Pyroxenbildung herangezogen wurde.

Daß sich Ca_2SiO_4 in den verschiedenen Zementarten mit Leichtigkeit bildet, dürfte wohl seine Erklärung in dem im Vergleich zu einem basischen Magma extrem hohen Kalkgehalt der Rohmehle (bis zu 64% CaO) finden.

Damit in Analogie wäre höchstens ein basisches Magma am Kalkkontakt, wo denn ja auch tatsächlich der Larnit auftritt. Doch auch hier gibt es verwunderlicherweise ungleich häufiger einen solchen Kontakt, ohne daß eine Larnit-Bildung erfolgt.

Der Olivin scheidet sich mit Leichtigkeit aus fast allen basischen Magmen primär aus, auch wenn, wie immer, genügend *Ca* und *Al* zur Pyroxenbildung vorhanden ist, die dann wohl auch später erfolgen mag. *Mg*, in reichlichen Mengen vorhanden, geht also bevorzugt in sein Orthosilikat mit Inselstruktur, in dem es in seiner MgO_6 -Koordination einen energetisch befriedigten Platz findet, und das entsprechend auch keinerlei Polymorphie aufweist. *Ca*, mit seiner im übrigen noch höheren Basizität, dagegen meidet offensichtlich sein Orthosilikat mit der für seine energetische Befriedigung zu niedrigen Koordinationszahl von wahrscheinlich CaO_4 , es bevorzugt die weiterlumigen Raumnetzwerke der Alumosilikate (Plagioklase) oder die ebenfalls weitlumigen Kettenstrukturen der Pyroxene und Amphibole. In ihnen findet *Ca* die ihm gemäßeren höheren Koordinationen CaO_8 bis CaO_{10} . Diese bevorzugt es anscheinend selbst bei den hohen Bildungstemperaturen dieser Mineralien, obwohl dabei infolge der thermischen Schwingungen und der damit verbundenen Änderung der »Größen« der einzelnen Ionenarten der Radienquotient $Ca:O$ nach kleineren Werten als bei Normaltemperatur abnimmt und daher auch das Bestreben des *Ca* wächst, sich mit einer niedrigeren Koordination zu Sauerstoff zu betätigen.

Schon bei diesem rein raummäßigen Erklärungsversuch gilt es, sich bewußt zu bleiben, daß solche Überlegungen in unmittelbarem Zusammenhang stehen mit den geläufigen kristallchemischen Vorstellungen über die »Größe« der Ionen, d. h. über die scheinbaren Ionenradien, daß aber diese räumlichen Vorstellungen nur ein Ausdruck sind für die bedingenden energetischen Eigenschaften der Ionen, d. h. letzten Endes für ihre Feldwirkungen.

Diese Feldwirkungen der Ionen treten ebenso bestimmend in Erscheinung, wenn man ferner eine Diskussion der Zustandsdiagramme zu einer Klärung der angeschnittenen Frage heranzieht. Während im System $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ neben 4 binären Verbindungen mit z. T. großen Ausscheidungsfeldern nur eine ternäre Verbindung mit recht kleinem Ausscheidungsfeld, nämlich der Cordierit auftritt, der zudem einen inkongruenten Schmelzpunkt hat, gibt es im System $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ neben 9 binären Verbindungen mit meist kleinen Ausscheidungsfeldern 2 ternäre Verbindungen mit relativ großen Ausscheidungsfeldern und mit kongruenten Schmelzpunkten, den Anorthit und den Gehlenit. (Grossular $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$

und die Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ dürfen hier vernachlässigt werden, da sie bei höheren Temperaturen sich zersetzen.) Das besagt zunächst, daß die Neigung, ternäre Verbindungen zu bilden, die beim Schmelzen eine flüssige Phase der gleichen Zusammensetzung wie die Kristallarten liefern, bei dem System mit MgO wesentlich kleiner ist als bei dem mit CaO . Es besagt ferner, daß die Tendenz, Verbindungen mit Al in den Alumosilikaten, also in den das Al^{3+} in $[\text{AlO}_4]$ -Koordination enthaltenden Silikaten einzugehen, beim Ca durchaus größer ist als beim Mg . Denn sowohl Anorthit $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, wie Gehlenit $\text{Ca}_2[\text{Al}(\text{AlSiO}_7)]$ mit seinen ebenen Netzen, wie schließlich Cordierit $\text{Mg}_2[\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})]$ sind bekanntlich reine Alumosilikate. Der Grund hierfür, der neuerdings von A. Dietzel systematisch diskutiert wird¹⁾, dürfte in der Tatsache zu suchen sein, daß solche Kationen, die im Wert ihrer Feldstärken weit auseinanderliegen, wie hier Ca^{2+} mit einer Feldstärke²⁾ von 0,32 und dem Radius 1,06 Å, und Al^{3+} mit einer Feldstärke von 0,84³⁾ und dem Radius 0,57 Å, weit mehr zur Bildung komplexer Verbindungen (in diesem Falle nach Art der Alumosilikate) neigen als Kationen mit ähnlichen Feldstärken, wie hier Mg^{2+} mit einer Feldstärke von 0,45 und dem Radius 0,78 Å, und Al^{3+} . Außerdem wird hier die kontrapolarisierende Wirkung des Mg^{2+} auf die $[\text{AlO}_4]$ -Koordination bereits so merklich, daß im Cordierit diese $[\text{AlO}_4]$ -Koordination kein ganz zwangloser Zustand mehr sein dürfte. Deshalb ist auch die Schmelzbeständigkeit selbst der einen ternären Verbindung Cordierit äußerst gering, was seinen Ausdruck in der Kleinheit des Ausscheidungsfeldes und in dem inkongruenten Schmelzpunkt findet. — Das heißt also schließlich, daß, vergleichbare Bedingungen vorausgesetzt, Mg mit Vorliebe zunächst sein Orthosilikat bildet, während Ca dies nicht tut, sondern zusammen mit Al in ein Alumosilikat eintritt.

Im Zusammenhang mit der Aufklärung des Strukturtyps von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ist es nunmehr möglich, eine Reihe von Beobachtungen zwanglos zu erklären, in denen eine mehr oder weniger weitgehende isomorphe Mischbarkeit zwischen Ca_2SiO_4 und anderen Orthosilikaten festgestellt wurde.

1) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., erscheint demnächst. Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Kollegen Dietzel für die anregenden Diskussionen hierüber herzlich danken.

2) Feldstärke ausgedrückt durch $\frac{\text{Wertigkeit}}{(\text{Ionenabstand})^2}$.

3) Al^{3+} hier der Einfachheit halber formal als Kation gedacht. In Wirklichkeit muß in den Alumosilikaten gleich wie mit dem Si als Säureanion mit dem Al als Säureanion gerechnet werden, wodurch die Feldstärke wohl nach kleineren Werten absinken dürfte.

So ist schon früh die Mischbarkeit zwischen Mg_2SiO_4 und Ca_2SiO_4 von V. Pöschl¹⁾ und V. Schoumoff-Deleano²⁾ untersucht worden mit dem Resultat, daß eine isodimorphe lückenhafte Mischungsreihe existiert. Es ist nunmehr klar, daß es sich zwar um Isodimorphie handelt, wenn wir berücksichtigen, daß die Mischungen, die diese beiden Autoren benutzten, bei Temperaturen zur Reaktion kamen, bei denen $\gamma\text{-}Ca_2SiO_4$ sicher nicht mehr stabil ist, daß also Isodimorphie zwischen Mg_2SiO_4 und wenigstens $\beta\text{-}Ca_2SiO_4$ vorliegt. Würde man aber bei niedrigen Temperaturen arbeiten können, so würde zweifellos die von ihnen bereits festgestellte isomorphe Mischbarkeit vom reinen Mg_2SiO_4 über das Verhältnis 1:1 der beiden reinen Komponenten hinaus in vielleicht diskontinuierlicher Reihe bis zum reinen $\gamma\text{-}Ca_2SiO_4$ erweitert werden können, wobei eine Diskontinuität, d. h. also eine Mischungslücke, ihre Erklärung in den erheblichen Dimensionsunterschieden der reinen Komponenten und in den beim $\gamma\text{-}Ca_2SiO_4$ größeren Gitterverzerrungen finden könnte. Auch in Verbindung mit Untersuchungen über die Zementklinker wurde von A. A. Klein und A. J. Phillips³⁾ ein bis zu etwa 6% reichender MgO -Gehalt von $\beta\text{-}Ca_2SiO_4$ festgestellt, was W. C. Hansen⁴⁾ allerdings bestritt. In neuerer Zeit aber stellen H. E. Schwiete und H. zur Strassen⁵⁾ fest, daß bei der Bildung Mg -haltiger Klinker dieses Mg auch als isomorph in Ca_2SiO_4 enthalten angesehen werden darf, wobei die Zwischenstufen Monticellit, Merwinit $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ und Mischkristalle zwischen Merwinit und $\beta\text{-}Ca_2SiO_4$ durchlaufen werden. Auch in diesen Fällen handelt es sich also auf Grund der hohen Bildungstemperaturen um die isodimorphe Mischungsreihe zwischen Mg_2SiO_4 und $\beta\text{-}Ca_2SiO_4$. Interessanterweise zeigt V. Pöschl in einem Diagramm der spezifischen Gewichte der Mischungsglieder zwischen Mg_2SiO_4 und $MgCaSiO_4$, daß bei Extrapolation über $MgCaSiO_4$ hinaus ein reines Ca_2SiO_4 mit einem spezifischen Gewicht von 2,83 sich ergeben würde, ein Wert, der dem für $\gamma\text{-}Ca_2SiO_4$ sehr nahe liegt.

V. Schoumoff-Deleano weist in Weiterführung von Überlegungen J. Königsbergers⁶⁾ übrigens darauf hin, daß die hohe Bildungstemperatur des natürlichen Monticellit durchaus nicht als gesichert angesehen

1) V. Pöschl, *Tscherm. Min. u. Petr. Mitt.* **26** (1907) 413—456.

2) V. Schoumoff-Deleano, *Z. anorg. allg. Chem.* **84** (1914) 401—430.

3) A. A. Klein und A. J. Phillips, *Rep. Eight Intern. Congress Appl. Chem.* **5** (1912) 73—81.

4) W. C. Hansen, *J. Amer. chem. Soc.* **50** (1928) 3081. (Port. Chem. Assoc. Fellowship Pap. N. 18).

5) H. E. Schwiete und H. zur Strassen, *Zement* **49**, **50** und **51** (1936).

6) J. Königsberger, *C. Dölter's Handbuch der Mineralogie Bd. II* (1912) 39.

werden darf. Um so einleuchtender ist es dann, daß die Reihe vom reinen Mg_2SiO_4 nicht nur bis zum Monticellit-Verhältnis 1:1 der künstlichen Mischungsglieder einschließlich reicht, das interessanterweise ein niedrigeres spez. Gewicht und einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweist als das natürliche Mineral, sondern auch den natürlichen Monticellit mit einschließt. Erst danach folgt die diskontinuierliche Lücke V. Pöschls, nach der nunmehr bei den hohen Bildungstemperaturen der künstlichen Mischungsglieder die Struktur von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ als Wirtsubstanz bestimmend ist und den dimorphen Sprung in dieser Reihe erklärt. Selbstverständlich zeigen die Mischungsglieder in der Nähe des reinen $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ die im Sinne unserer Überlegungen notwendigen Zerfallserscheinungen.

Auch das Auftreten einer isomorphen Mischungsreihe im System $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ findet eine ganz analoge Erklärung¹⁾. K. Buß und F. W. Rüsberg²⁾ und K. Hofmann-Degen³⁾ diskutieren eingehend im Rahmen ihrer Untersuchungen von Eisenkalkolivinen verschiedener Schlacken die Frage, ob eine Isomorphie zwischen dem reinen, »bisher noch unbekannten« Ca_2SiO_4 und den R_2SiO_4 -Verbindungen vorliegt, worin $\text{R} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}$ ist. Während Rüsberg nur mit allem Vorbehalt die Frage glaubt bejahen zu können, geht K. Hofmann-Degen sogar über eine kaum noch eingeschränkte Bejahung hinaus und extrapoliert morphologisch, d. h. bezüglich seines Achsenverhältnisses auf ein (rhombisches?) Ca_2SiO_4 . Dies glaubt er in der β -Modifikation der von A. L. Day c. s.⁴⁾ dargestellten drei Kristallarten gefunden zu haben und nimmt es entsprechend für die Olivingruppe in Anspruch.

Ebenso interessante Aufklärungen ergeben sich in der Mischungsreihe $\text{Mn}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$. St. Kallenberg⁵⁾ stellte aus der Schmelze eine Mischkristallreihe her, die bis einschl. einem Verhältnis 70% Ca_2SiO_4 und 30% Mn_2SiO_4 lückenlos ist und keine Zerfallserscheinungen zeigt. Auf Grund der Annahme, daß $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ monoklin sei, bezeichnet Kallenberg die Mischungsreihe noch als isodimorph. Die Extrapolation der Kurve der spez. Gewichte über jenes Verhältnis hinaus führt zum reinen $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Auch seine eingehenden optischen Untersuchungen zeigen, daß diese Mischungsreihe zwischen Mn_2SiO_4 und $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ existiert. — Diese Arbeit

1) Bowen, Schairer und Posnjak, Amer. J. Sci. (5) 25 (1933) 273—297.

2) K. Buß und F. W. Rüsberg, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1913, 625; bzw. F. W. Rüsberg, Inaug.-Diss. Münster i. W. 1912.

3) K. Hofmann-Degen, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. A, 1919, 14. Abhandlg.

4) A. L. Day c. s., z. a. O.

5) St. Kallenberg, Z. anorg. allg. Chem. 88 (1914) 355—363.

Kallenberg's wird im wesentlichen von L. Tokody¹⁾ bestätigt. Erst ab dem Verhältnis 70% Ca_2SiO_4 und 30% Mn_2SiO_4 tritt ein Zerfall der Proben ein, der, wie wir jetzt wissen, auf den Zerfall des Wirtminerals $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ zurückzuführen ist. Schließlich hat W. L. C. Greer²⁾ dieses System optisch und röntgenographisch untersucht und kommt ebenfalls zu dem Resultat, daß die Ca -reichen Glieder röntgenographisch Anomalien zeigen und auf der Ca -Seite auf eine Diskontinuität in der Mischungsreihe hinweisen. Merkwürdigerweise beobachtet Greer bei seinen optischen Untersuchungen einen kontinuierlichen Übergang vom reinen Mn_2SiO_4 über die Ca -reichen Glieder zum reinen, für ihn noch monoklinen $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Offensichtlich sind diese optischen Untersuchungen an zerfallenem Material gemacht worden.

Während also eine lückenlose isomorphe Mischbarkeit auch bei hohen Temperaturen zwischen Mn_2SiO_4 und $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, gegenüber der Mischbarkeit zwischen Mg_2SiO_4 und $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, bereits bis einschließlich 70% Ca_2SiO_4 reicht, d. h. während die Struktur des Wirtminerals auch bei hohen Temperaturen bis einschl. 70% Ca_2SiO_4 bestimmend bleibt — die Annäherung der Gitterdimensionen und das Ähnlicherwerden der Größe der Gitterverzerrungen werden der Grund für die weitergehende Mischbarkeit sein —, weisen die übrigen Resultate dieser drei Arbeiten auf eine lückenlose Mischbarkeit zwischen Mn_2SiO_4 und $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ bei den nicht realisierbaren tiefen Temperaturen. Manche Widersprüche, die in diesen Arbeiten erscheinen und u. E. nicht die entsprechende Berücksichtigung fanden oder finden konnten, werden jetzt zwanglos durch die Aufklärung der Struktur für $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ erklärt.

In diesem Zusammenhang führen wir eine röntgenographische Untersuchung von Tephroit Mn_2SiO_4 und Glaukochroit MnCaSiO_4 durch, über die wir später berichten werden. Für Tephroit fanden wir die Gitterkonstanten: $a = 4,8$; $b = 10,6$; $c = 6,3 \text{ \AA}$ aus einem mit $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ähnlichen Pulverdiagramm. Auch diese Zelldimensionen weisen darauf hin, daß Tephroit zum $S 1_2$ -Typ zuzuordnen ist, wie es auch zu erwarten war.

Herrn Dr. O. E. Radczewski danken wir für seine Unterstützung bei der optischen Prüfung der Präparate und Herrn Dozent Dr. A. Dietzel für die Hilfe bei der Benutzung des Leitz-Dilatometers.

Zusammenfassung.

Das $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ist dem $S 1_2$ -Olivin-Typ zuzuordnen. Hierdurch kann wahrscheinlich gemacht werden, daß die unter sich ähnlichen α - und β -Modi-

1) L. Tokody, Z. anorg. allg. Chem. **169** (1928) 51—56.

2) W. L. C. Greer, Amer. Mineralogist **17** (1932) 135—142.

fikationen eine CaO_4 -Koordination ihrer Gitter aufweisen. Prinzipielle Überlegungen im Zusammenhang mit den weiten Toleranzen des dem $S1_2$ -Typ zugrunde liegenden Bauprinzips führen dazu, den Begriff der Homöotypie vorzuschlagen für Strukturen mit weitreichender Ähnlichkeit der bestimmenden Bauelemente, wobei die Forderung nach einer Gleichheit des Formeltyps fallen zu lassen ist. — Eine Hochtemperaturmodifikation von Na_2BeF_4 wird hexagonal befunden. — Schließlich werden die jetzt erklärbaren, rein isomorphen Mischungsreihen in den Systemen Mg_2SiO_4 — Ca_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 — Ca_2SiO_4 und Mn_2SiO_4 — Ca_2SiO_4 diskutiert.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, den 10. Juli 1941.

Eingegangen am 14. August 1941; ein Zusatz (S. 135—137) am 12. Oktober 1941.

Die Strukturen von Thuringit, Bavalit und Chamosit und ihre Stellung in der Chloritgruppe¹⁾.

Von Wolf v. Engelhardt, Göttingen.

Die Untersuchung des Mineralbestandes einiger sedimentärer Eisenerze, über deren vorläufige Ergebnisse an anderer Stelle berichtet wurde (3), ergab das häufige Vorkommen verschiedener grüner Eisensilikate in diesen Erzen. Unter ihnen scheinen chloritähnliche Substanzen am häufigsten zu sein. Derartige Minerale wurden unter Namen wie Thuringit, Bavalit, Chamosit usw. beschrieben und in der Gruppe der Leptochlorite zusammengefaßt, über deren Beziehungen zu den Chloriten im engeren Sinne, den Orthochloriten, genaueres nicht bekannt war. Um über den Mineralbestand der sedimentären Eisenerze Klarheit zu gewinnen, erschien es daher erwünscht, einige solche »Leptochlorite«, die in den Eisenerzen eine größere Verbreitung haben, röntgenographisch zu untersuchen, um ihre systematische Stellung zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser röntgenographischen Untersuchung werden in dieser Arbeit vorgelegt. Es sei dabei noch bemerkt, daß die behandelten Beispiele natürlich keineswegs alles das erschöpfen, was man »Leptochlorit« genannt hat. Unter diesem Sammelbegriff verbergen sich ohne Zweifel noch viele heterogene Minerale, die man nur deshalb dort vereinigte, weil weder die optische noch die chemische Untersuchung eine genauere Definierung ermöglichte. Hier kann nur durch röntgenographische Methoden Klarheit geschaffen werden.

Die Pulveraufnahmen der untersuchten Minerale ergaben zwei verschiedene Strukturtypen. Die Thuringite von Schmiedefeld und vom Zirmsee sowie der Bavalit aus der Bretagne haben die Struktur der Orthochlorite. Diese Minerale werden daher im folgenden Abschnitt unter dem Sammelbegriff Thuringit besprochen. Im darauffolgenden Abschnitt wird dann der Chamosit von Schmiedefeld beschrieben, dessen Struktur anders ist, und in einem letzten Abschnitt soll über die Beziehungen der genannten Minerale untereinander und zu den »Orthochloriten« einiges gesagt werden.

¹⁾ Formeln s. S. 147, 149.

1. Die Thuringite.

Folgende Minerale erwiesen sich durch Pulveraufnahmen als strukturell identisch:

Thuringit, Schmiedefeld (Thüringen) (vgl. 6, 8, 14). Das Mineral kommt in dem bis zu 14 m mächtigen oliv-schwärzlichgrünen Thuringitschiefer vor, der Quarziten und Tonschiefern des Untersilurs eingelagert ist. Dieser ist ein feinschuppiges geschiefertes Aggregat von Thuringitblättchen mit eingelagertem Quarz und Magnetit. Thuringitblättchen finden sich oft eingelagert im Quarz. Sehr selten kommen konzentrisch gebaute Thuringitooide von elliptischem Umriß vor. Oft sind die Blättchen zu gekrümmten Säulen übereinander gelagert. Optische Eigenschaften: $n_\gamma \sim n_\beta$ in der Blättchenebene, n_α etwa senkrecht zu ihr. Pleochroismus: $n_\gamma = n_\beta$ = dunkelolivgrün, n_α = blaßgelb bis farblos. $2V = 0^\circ$ oder sehr klein, negativ. Doppelbrechung schwach. Interferenzfarbe: lavendelblau. Durch Einbettung wurde im Na-Licht bestimmt: $n_\gamma = n_\beta = 1,662 \pm 0,001$.

Thuringit, Zirmsee (Kärnten) (vgl. 15). Zur Untersuchung kam eine Stufe aus dem Museum für Mineralogie und Geologie zu Dresden (Nr. 20065), für deren Überlassung ich Herrn Prof. Riemann herzlich danke. Das Mineral kommt in Drusenräumen eines Feldspatganges im Zentralgneis am südwestlichen Ufer des Zirmsees als Pseudomorphose nach Kalkspat vor. Die Pseudomorphosen bestehen aus einem schwärzlichgrünen Aggregat von feinen sechseckig umgrenzten Blättchen. Begleitminerale sind jüngerer Anatas, jüngerer Muskowit und Quarz. Optische Eigenschaften: $n_\gamma \sim n_\beta$ in der Blättchenebene, n_α etwa senkrecht zu ihr. Pleochroismus: $n_\gamma = n_\beta$ = dunkelgrün, n_α = gelblich. $2V = 0^\circ$ oder sehr klein, negativ. Doppelbrechung schwach. Interferenzfarbe bläulich. Durch Einbettung wurde im Na-Licht bestimmt: $n_\gamma = n_\beta = 1,672 \pm 0,001$.

Bavalit, südl. Brieu (Bretagne) (vgl. 2, 9, 11). Das untersuchte Handstück wurde dem Institut durch Herrn Prof. Tröger zur Verfügung gestellt, wofür ihm herzlich gedankt sei. Das Mineral kommt in einem devonischen (Gedinnien) Horizont im Raum zwischen den Granitmassiven von Quintin und Plœnc, südlich Brieu vor und wurde von der Lokalität Bas Vallon als Bavalit beschrieben. Das schwärzlichgrüne, schieferige Gestein besteht aus sehr stark zerdrückten, kaum noch erkennbaren Silikatooiden mit sehr viel Magnetit und etwas Siderit. Einzelne Granatkristalle sind eingelagert. Der Bavalit ist grün und feinschuppig. Optische Eigenschaften: $n_\gamma \sim n_\beta$ in der Blättchenebene, n_α etwa senkrecht zu ihr. Pleochroismus: $n_\gamma = n_\beta$ = grün, n_α = gelblich. $2V = 0^\circ$ oder sehr klein, negativ. Interferenzfarbe bläulich. Nach der Einbettungsmethode wurde bestimmt: $n_\gamma = n_\beta = 1,681 \pm 0,001$.

In der Tabelle I sind die Ergebnisse der Pulveraufnahmen mit $FeK\alpha$ -Strahlung wiedergegeben. Verwendet wurden ca. 0,3 mm dicke Stäbchen, die aus einer Paste aus Syndetikon und dem Mineralpulver hergestellt wurden. Die Kamera hatte einen Durchmesser von 57,5 mm, das Primärstrahlbündel hatte einen kreisförmigen Querschnitt von 1,0 mm Durchmesser. Belichtet wurde 6 Stunden bei 12 mA und 35 kV (Scheitelwert der pulsierenden Gleichspannung). Die β -Strahlung wurde durch ein Mn-Filter entfernt. Als Aufnahmematerial diente Agfa-Sino-Film. Es wurden die Außenkanten

Tabelle I. Beobachtete und berechnete Netzebenenabstände (Å)
von Thuringiten.

hkl	Sheridanit		Thuringit, Schmiedefeld			Thuringit, Zirmsee			Bavalit, Brienc		
	d_{hkl}	Int.	Int.	beob.	ber.	Int.	beob.	ber.	Int.	beob.	ber.
.001	13,678	7	mst	13,6	13,98	nicht meßbar	13,95	m	13,7	13,98	
.002	7,040	8	sst	6,89	6,99	sst	6,77	6,97	sst	6,92	6,99
.003	4,680	9	st	4,62	4,66	ms	4,57	4,65	mst	4,63	4,66
.020					4,65			4,66			4,67
.004	3,509	10	sst	3,48	3,49	st	3,47	3,49	sst	3,48	3,49
.005	2,828	7	m	2,796	2,796	s	2,789	2,789	ms	2,796	2,796
.202	2,578	7	mst	2,602	2,559	ms	2,621	2,603	ss	2,619	2,613
.131					2,600			2,604			2,613
.203	2,430	6	mst	2,451	2,448	ms	2,440	2,451	st	2,504 ¹⁾	2,460
.132					2,449			2,452			2,461
.202	2,370	3	mst	2,384	2,389	ms	2,367	2,392	s	2,393	2,399
.133					2,388			2,390			2,399
.204	2,247	4	mst	2,259	2,260	ms	2,246	2,260	s	2,264	2,269
.133					2,261			2,262			2,269
.204	1,998	6	st	1,995	1,999	m	1,995	1,999	mst	2,002	2,004
.135	2,021	7			1,998			1,998			2,005
.206	1,881	4	ms	1,875	1,874	s	1,872	1,874	s	1,886	1,880
.135					1,875			1,875			1,880
.205	1,825	4	s	1,809	1,816	—	—	—	—	—	—
.136					1,816			—			—
.207	1,706	3	ss	1,713	1,704	—	—	—	—	—	—
.136					1,705			—			—
.206	1,659	2	s	1,654	1,652	ss	1,654	1,652	ss	1,658	1,655
.137					1,652			1,651			1,656
.060	1,534	10	st	1,551	1,550	mst	1,552	1,552	mst	1,558	1,558
.331					1,550			1,552			1,558
.062	1,502	2	ms	1,513	1,513	s	1,514	1,515	s	1,517	1,521
.331					1,513			1,515			1,521
.209	—	—	—	—	1,422	—	—	—	—	—	—
.138	—	—	ss	1,419	1,422	—	—	—	—	—	—
.333	—	—	—	—	1,417	—	—	—	—	—	—
.208	1,390	10	m	1,386	1,383	ms	1,381	1,381	ms	1,391	1,384
.139					1,382			1,381			1,384
0.0.10	1,417	3	ss	1,405	1,398	—	—	—	—	—	—
400	1,319	4	s	1,332	1,331	s	1,331	1,333	—	—	—

Die Netzebenenabstände wurden mit folgenden Gitterkonstanten berechnet:

	a_0	b_0	c_0	β
Thuringit, Schmiedefeld	5,368	9,297	14,10	97° 20'
Thuringit, Zirmsee	5,376	9,312	14,06	97° 20'
Bavalit, südlich Brienc	5,397	9,348	14,10	97° 25'

der Linien gemessen. Vom erhaltenen Abstand wurde als Korrektur der Stäbchendurchmesser abgezogen.

In der zweiten Spalte der Tabelle I sind die von McMurchy (10) am eisenarmen Sheridanit von Miles City, Montana, erhaltenen d_{hkl} -Werte zum Vergleich angegeben. Man erkennt, daß abgesehen von einer Veränderung in der Größe der Gitterkonstanten dieselbe Struktur vorliegen muß. In der Tat gelingt auch eine monokline Indizierung der Aufnahmen (erste Spalte) der Minerale mit den Werten der Gitterkonstanten, wie sie in der Tabelle II angegeben sind. Die berechneten d_{hkl} -Werte sind in der Tabelle I jeweils neben die beobachteten gesetzt. Die Übereinstimmung ist, wenn man die oft unscharfen und schlecht vermeßbaren Interferenzen bedenkt, befriedigend.

Tabelle II. Gitterkonstanten der Thuringite.

Mineral	a_0	b_0	c_0	β	Dichte	
					berechn.	beob.
Thuringit, Schmiedefeld	5,37	9,30	14,10	97° 20'	3,31	3,19
Thuringit, Zirmsee	5,38	9,31	14,06	97° 20'	3,42	3,18
Bavalit, Brieu	5,40	9,35	14,10	97° 25'	3,49	3,20

Die untersuchten Thuringite haben also Strukturen, die ganz der von Pauling (12) abgeleiteten und von McMurchy (10) experimentell bestätigten Struktur der Chlorite entsprechen. In Richtung der c -Achse finden sich in dieser Struktur zweierlei ebene Schichtpakete, die miteinander abwechseln, und zwischen denen kein valenzmäßiger Zusammenhalt besteht. Das eine Schichtpaket entspricht den Schichten im Pyrophyllit: Zwei ebene Tetraederverknüpfungen der Zusammensetzung $(Si, Al)_2O_5$ kehren ihre mit O -Ionen besetzten Tetraederspitzen zueinander. Zwischen diese O -Ionen sind OH -Ionen eingelagert, so daß zwischen zwei aus O - und OH -Ionen gebildeten Ebenen Al -, Fe - und Mg -Ionen oktaedrisch von je 4 O - und 2 OH -Ionen umgeben werden. Zwischen diese Pyrophyllitschichten sind Brucitschichten gelagert, in denen Al -, Fe - und Mg -Ionen oktaedrisch von (OH) -Ionen umgeben werden. Die Schichten liegen derart übereinander, daß die oktaedrisch umgebenen Ionen einer Pyrophyllitschicht nicht senkrecht über den entsprechenden Ionen der nächsten Pyrophyllitschicht liegen. Diese Ionen — und damit die gesamten Schichten — sind vielmehr um $\frac{1}{3}a_0$ in Richtung der a_0 -Achse gegeneinander verschoben. Dadurch kommt der β -Winkel von etwa 97° zustande. Die pseudotrigonale Symmetrie der einzelnen Schichten bewirkt, daß $b_0 = a_0 \cdot \sqrt{3}$, und daß jeweils

ein Paar der Ebenenserien $\{13l\}$ und $\{20l\}$ den gleichen Netzebenenabstand haben. Eine Projektion der Chloritstruktur auf (010) ist in Fig. 1a wiedergegeben.

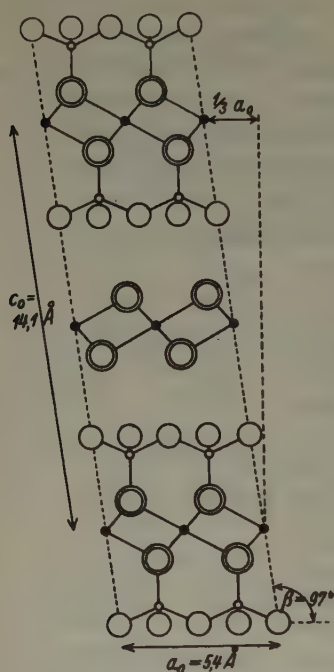


Fig. 1a. Struktur der Chlorite nach McMurphy (10) in Projektion auf die Symmetrieebene (010). Raumgruppe C_{3h}^2 . Die Abmessungen der Zelle entsprechen den Thuringiten.

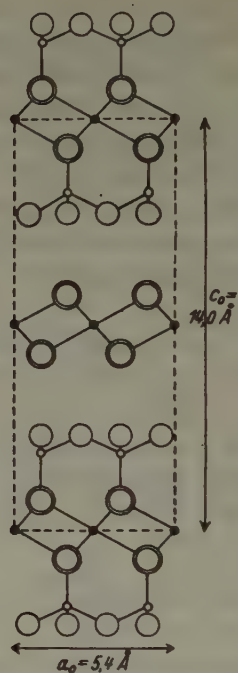


Fig. 1b. Struktur des Chamosits in Projektion auf die Symmetrieebene (010). Raumgruppe C_{2h}^2 . Zeichenerklärung wie bei Fig. 1a. Die gestrichelte Linie umgrenzt die Elementarzelle.

● = (Al, Fe, Mg), Ausstichpunkte der zweizähligen Achsen.
○ = (Si, Al) ○ = O ○ = (O, OH)

Aus der Chloritstruktur folgt als allgemeine Formel für die Chlorite der Ausdruck:



In der Elementarzelle der Raumgruppe C_{2h}^3 (deren Dimensionen in der Tabelle II gegeben wurden) ist eine solche Formeleinheit enthalten. In dieser Formel sind die möglichen Ersetzbarkeiten der einzelnen Atomarten, wie wir sie von ähnlichen Silikaten her kennen, berücksichtigt. Es gelingt auch in der Tat die vorliegenden chemischen Analysen auf diese allgemeine

Strukturformel der Chlorite umzurechnen. In der Tabelle III sind die Analysen zusammengestellt. Es ergeben sich daraus folgende Formeln:

Thuringit Schmiedefeld: $(Si_{4.8}Al_{3.2})(Mg_{1.4}Fe_{7.4}^{++}Fe_{1.5}^{+++}Al_{1.7})(OH)_{16.0}O_{20.0}$

Thuringit Zirmsee: $(Si_{5.4}Al_{2.6})(Fe_{7.7}^{++}Fe_{1.5}^{+++}Al_{2.8})(OH)_{17.3}O_{20.7}$

Bavalit, südl. Briec: $(Si_{4.5}Al_{3.5})(Mg_{0.7}Fe_{9.5}^{++}Fe_{0.1}^{+++}Al_{1.6})[(OH)_{13.9}O_{0.2}]O_{20.0}$

Tabelle III. Chemische Analysen von Thuringiten.

	I	II	III
SiO_2	20,82	22,65	21,71
Al_2O_3	17,64	18,92	21,35
Fe_2O_3	8,70	8,12	0,82
FeO	37,96	38,49	43,01
MgO	4,15	Spur	2,33
H_2O^{+105}	10,31	10,78	10,10

Die in Spuren vorhandenen Mengen an TiO_2 , MnO , CaO , Alkalien und H_2O^{-105} sind in der Tabelle fortgelassen.

I: Thuringit Schmiedefeld nach Jung (6).

II: Thuringit Zirmsee nach Gintl bei v. Zepharovich (15).

III: Bavalit, Bas Vallon nach Orsel (11).

Die Analysen dieser Thuringite passen sich also wohl nicht weniger schlecht als die sogenannter Orthochlorite in die Strukturformel der Chlorite ein.

2. Der Chamosit von Schmiedefeld.

Chamosit Schmiedefeld (Thür.) (vgl. 7, 8, 14): Das untersuchte Material ist das Originalmaterial, an dem die von Jung (7) mitgeteilte Analyse ausgeführt wurde. Ich danke Herrn Prof. Jung herzlich für die Bereitstellung des Handstücks. Das Chamositlager von Schmiedefeld ist etwa 10—20 m mächtig und findet sich im Untersilur im Liegenden des Thuringitschiefers. Das dunkelgraue, dichte Gestein enthält im Mittel etwa 1 mm große Silikatooide von linsenförmiger oder ellipsoidischer Gestalt in einer Grundmasse von Siderit. Seltener liegen unregelmäßige Karbonatpartien in einer Grundmasse aus einem feinblättrigen Chamosit-aggregat. Als Begleitminerale kommen außer Siderit Magnetit und Quarz vor. Die Chamositooide sind feinschalig, konzentrisch aufgebaut. Im Zentrum der Ooide findet sich ein sehr inniges, dichtes Aggregat vieler parallel übereinandergeschichteter Blättchen. Optische Eigenschaften: $n_\gamma \sim n_\beta$ in der Blättchen-ebene (bzw. parallel den Ooidschalen). Pleochroismus: $n_\gamma = n_\beta$ = grünlich, n_α = gelblich. $2V = 0^\circ$ oder sehr klein, negativ. Interferenzfarbe: lavendelblau. Durch Einbettung wurde im Na -Licht bestimmt: $n_\gamma = n_\beta = 1,658 \pm 0,002$. Im Unterschied zum Thuringit sind die einzelnen Blättchen kleiner und dünner und zeigen zudem einen aggregatartigen Aufbau. Im Gegensatz zum Thuringit findet man den Chamosit niemals im Quarz eingeschlossen.

Wie schon Jung (7) berichtet, gibt das Pulverdiagramm des Chamosits von Schmiedefeld andere Interferenzen als das des Thuringits. Die Inter-

Tabelle IV. Beobachtete und berechnete Interferenzen und deren Intensität vom Chamosit, Schmiedefeld.

Die d -Werte wurden berechnet mit:

$$a_0 = 5,393 \text{ \AA}, b_0 = 9,341 \text{ \AA}, c_0 = 14,00 \text{ \AA}.$$

hkl	Intensität		d_{hkl} in \AA	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
001	ms	11	nicht meßbar	14,00
002	sst	62	6,93	7,00
003	}	}	}	{
020				
004	st	34	3,50	3,50
005	ms ¹⁾	4	2,779 ¹⁾	2,779
130	}	}	}	{
200				
131	}	}	}	{
201				
132	}	}	}	{
202				
133	}	}	}	{
203				
134	}	}	}	{
204				
135	}	}	}	{
205				
136	}	}	}	{
206				
060	}	}	}	{
330				
061	}	}	}	{
331				
062	}	}	}	{
332				
063	}	}	}	{
333				
137	}	}	}	{
207				
138	}	}	}	{
208				
064	}	}	}	{
334				

1) Koinzidenz mit Sideritlinie.

ferenzen sind weniger zahlreich und scheinen auf eine höhere Symmetrie hinzuweisen. Es gelingt eine Indizierung der Aufnahmen mit folgenden Gitterkonstanten:

$$a_0 = 5,39 \text{ \AA}; b_0 = 9,34 \text{ \AA}, c_0 = 14,00 \text{ \AA}, \beta = 90^\circ 00'.$$

In der Tabelle IV sind die gemessenen und berechneten Netzebenenabstände zusammengestellt. Über die Aufnahmetechnik gilt dasselbe, was über die Thuringitaufnahmen gesagt wurde.

Da der Winkel β beim Chamosit im Gegensatz zu den Chloriten genau 90° beträgt und $b_0 = a_0 \cdot \sqrt{3}$ ist, hat die Elementarzelle eine orthohexagonale Gestalt. Man kann daher die Interferenzen auch hexagonal indizieren. Die Formeln für die Transformation orthohexagonaler (rhom-bischer) Indizes hkl in die hexagonalen $h_1k_1l_1$ lauten:

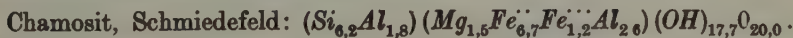
$$h_1 = h \quad k_1 = \frac{1}{2}(k - h) \quad i = -(h_1 + k_1) \quad l_1 = l.$$

Die Interferenzen $\{1\bar{3}l\}$ erhalten dann die hexagonalen Indizes $\{1\bar{1}2l\}$ und die Interferenzen $\{20l\}$ die Indizes $\{2\bar{1}\bar{1}l\}$. Die Interferenzen $\{33l\}$ werden zu $\{303l\}$ und die $\{06l\}$ zu $\{303l\}$. Das Zusammenfallen der Interferenzen $\{13l\}$ und $\{20l\}$ sowie der Interferenzen $\{33l\}$ und $\{06l\}$ ist daher eine Folge der hexagonalen Gestalt der Elementarzelle.

Tabelle V. Chemische Zusammensetzung des Chamosits von Schmiedefeld nach A. Müller bei Jung (7).

SiO_2	26,65
Al_2O_3	16,14
Fe_2O_3	6,69
FeO	34,43
MgO	4,47
H_2O^{-105}	11,42
H_2O^{+105}	0,08

Wegen dieser Gestalt der Elementarzelle lag es nahe anzunehmen, daß die Verteilung der Atome in der Zelle einer trigonalen Symmetrie entspricht. Aus der Analyse des Chamosits (Tabelle V) erhält man in Anlehnung an die oben entwickelte allgemeine Chloritformel folgende Formel für die Zusammensetzung des Chamosits:



In der Elementarzelle mit den oben angeführten Dimensionen hat gerade eine solche Formeleinheit Platz. Die röntgenographische Dichte berechnet sich dann zu 3,28 gegenüber dem von Jung (7) gemessenen Wert 3,19. Entsprechend den bei allen übrigen blattspaltenden Silikaten fest-

gestellten Bauprinzipien müssen wir auch beim Chamosit einen Aufbau aus Si_2O_5 -Tetraederschichten und Brucitschichten annehmen. Sowohl die Si_2O_5 -Schicht, wie auch die Brucitschicht besitzt für sich trigonale Symmetrie. Eine trigonale Struktur würde man also erhalten können, wenn man die Si_2O_5 -Schichten und die Brucitschichten übereinanderschichtet, ohne daß eine valenzmäßige Bindung zwischen diesen Elementen besteht. Die freien Valenzen der Si_2O_5 -Schicht (die noch dadurch erhöht werden, daß *Al* *Si* isomorph vertritt) müßten dann durch *H*-Ionen abgesättigt werden. Eine einfache Überlegung zeigt, daß der analytisch gefundene H_2O^{+106} -Gehalt viel zu niedrig ist, um eine derartige Konfiguration zustande zu bringen. Die Si_2O_5 - und Brucitschichten müssen daher irgendwie valenzmäßig miteinander verbunden sein. Verbindet man eine Si_2O_5 -Schicht und eine Brucitschicht miteinander, so erhält man die Schichtpakete, die in den Mineralen der Koalinitgruppe und im Cronstedtit (4,5) vorkommen: Die *O*-Ionen an den Spitzen der *Si*-Tetraeder umgeben zusammen mit eingelagerten *OH*-Ionen zu je 4 *O* und 2 *OH* ein (*Fe*, *Mg*, *Al*)-Ion oktaedrisch. Jedes derartige Schichtpaket hat trigonale Symmetrie und die ganze Struktur kann trigonal sein, wenn die Übereinanderschichtung der Schichtpakete so erfolgt, daß 3-zählige Achsen parallel der *c*-Achse erhalten bleiben. Dies ist beim Cronstedtit der Fall. Beim Cronstedtit weisen die Brucitschichten der einzelnen Pakete alle in dieselbe Richtung der deshalb polaren *c*-Achse. Die chemische Zusammensetzung des Chamosit ließe sich in einem solchen Cronstedtitgitter ohne weiteres unterbringen. Die Betrachtung der Basisinterferenzen zeigt jedoch, daß diese Möglichkeit ausscheiden muß. Die beim Chamosit auftretenden (00*l*)-Interferenzen mit $d_{hkl} = 14,0 \text{ \AA}$, $4,67 \text{ \AA}$ und $2,80 \text{ \AA}$ müßten wie beim Cronstedtit und Kaolinit fehlen. Eine andere Möglichkeit wäre die, daß die einzelnen Schichtpakete ihre Brucitschichten einander zukehrten. Man bekäme dann eine Struktur mit der Symmetriebedingung C_{3h} . In diesem Fall würden die oben genannten Interferenzen auftreten. Die Berechnung der Intensität der Basisinterferenzen ergibt für diese Struktur folgende Reihe: (001): 23; (002): 34; (003): 21; (004): 23. Zur Intensität von (003) käme noch die der koinzidierenden Interferenz (020) hinzu. Ein Vergleich mit den beobachteten Intensitäten (Tabelle IV) zeigt, daß sie schlecht mit den berechneten übereinstimmen, so daß auch diese Möglichkeit ausgeschlossen ist. Alle beide Möglichkeiten der Übereinanderschichtung der aus je einer Si_2O_5 - und einer Brucitschicht bestehenden trigonalen Strukturen kommen also für den Chamosit nicht in Frage.

Damit sind überhaupt die Möglichkeiten einer Erzeugung trigonaler Strukturen aus den Baueinheiten Si_2O_5 -Schicht und Brucitschicht erschöpft. Geht man nämlich zu der nächstkomplexeren Kombination dieser

Schichten weiter, zu den in der Chloritstruktur vorliegenden Pyrophyllit-schichtpaketen (in denen zwei Si_2O_5 -Schichten eine Brucitschicht umgeben), so sieht man, daß diese Baueinheit nur noch monokline Symmetrie besitzt. Da auch der Aufbau einer rhombischen Struktur nicht möglich ist, da sowohl die Si_2O_5 -Schichten als auch die Brucitschichten keine 2-zähligen Achsen in der c -Richtung enthalten, kann die wahre Symmetrie des Cha-

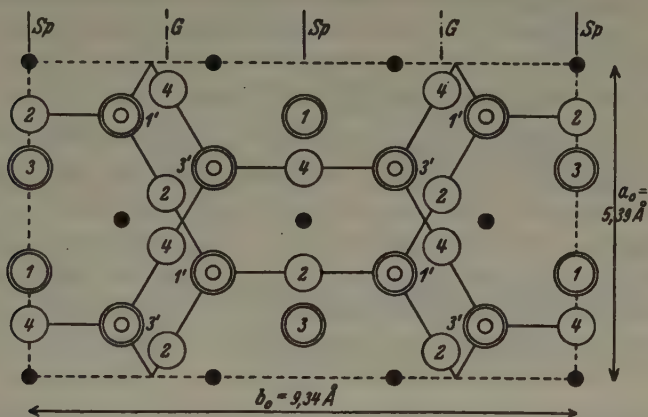


Fig. 2. Elementarzelle des Chamosits in Projektion auf (001). Sp = Spiegelebenen, G = Gleitpiegelebenen der Raumgruppe C_{2h}^{32} senkrecht zur Zeichenebene.

⊙ = O, OH:

1: OH in den Höhen 1,0 und 6,0 Å.

3: OH in den Höhen 8,0 und 13,0 Å.

1': O in der Höhe 1,0 Å,
OH in der Höhe 6,0 Å.

3': O in der Höhe 13,0 Å,
OH in der Höhe 8,0 Å.

○ = O:

2: in der Höhe 3,2 Å.

4: in der Höhe 10,8 Å.

○ = (Si, Al):

1': in der Höhe 2,6 Å.

3': in der Höhe 11,4 Å.

● = (Fe, Al, Mg) in den Höhen 0,0, 7,0, 14,0 Å.

mosits aller Wahrscheinlichkeit nach nur monoklin sein. Es liegt hier also der Fall vor, daß zwar die Gestalt der Elementarzelle orthorhombisch ist, die Symmetrie der Struktur aber weder trigonal noch rhombisch, sondern monoklin ist, wobei β den Grenzwert 90° einnimmt.

Eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Intensitäten erhält man, wenn man annimmt, daß der Chamosit genau so gebaut ist wie die Chlorite mit der einzigen Abweichung, daß die Schichtpakete nicht wie beschrieben um $\frac{1}{2}a_0$ in Richtung der a -Achse gegeneinander verschoben sind, sondern senkrecht übereinander stehen. Die Interferenzen $\{hkl\}$ und $\{h\bar{k}l\}$ fallen dann zu-

sammen. In der Fig. 1 sind die Strukturen der Chlorite und des Chamosits von Schmiedefeld in Projektion auf die Symmetrieebene (010) zum Vergleich nebeneinandergestellt. In der Fig. 2 ist eine Projektion der Chamositstruktur auf (001) wiedergegeben.

Die Raumgruppe des Chamosits ist damit ebenso wie die der Chlorite C_{2h}^3 .

Die Intensitäten wurden auf Grund folgender Atomlagen berechnet:

(Fe, Al, Mg):

$$(000), \left(0 \frac{1}{3} 0\right), \left(0 \frac{2}{3} 0\right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{6} 0\right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right), \left(\frac{1}{2} \frac{5}{6} 0\right) \\ \left(00 \frac{1}{2}\right), \left(0 \frac{1}{3} \frac{1}{2}\right), \left(0 \frac{2}{3} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{6} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \frac{5}{6} \frac{1}{2}\right)$$

(Si, Al):

$$\left(\frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{6}, 37\right), \left(\frac{1}{6} \frac{5}{6} \frac{1}{6}, 37\right), \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{6}, 37\right), \left(\frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{6}, 37\right) \\ \left(\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{6}, 23\right), \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{6}, 23\right), \left(\frac{5}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{6}, 23\right), \left(\frac{5}{6} \frac{5}{6} \frac{1}{6}, 23\right)$$

OH:

$$\left(\frac{1}{6} \frac{1}{2} \frac{1}{6}, 85\right), \left(\frac{2}{3} 0 \frac{1}{6}, 85\right), \left(\frac{1}{3} 0 \frac{1}{6}, 1,08\right), \left(\frac{5}{6} \frac{1}{2} \frac{1}{6}, 1,08\right) \\ \left(\frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{6}, 2,32\right), \left(\frac{1}{6} \frac{1}{2} \frac{1}{6}, 2,32\right), \left(\frac{1}{6} \frac{5}{6} \frac{1}{6}, 2,32\right), \left(\frac{2}{3} 0 \frac{1}{6}, 2,32\right), \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{6}, 2,32\right), \left(\frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{6}, 2,32\right) \\ \left(\frac{1}{3} 0 \frac{1}{6}, 1,76\right), \left(\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{6}, 1,76\right), \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{6}, 1,76\right), \left(\frac{5}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{6}, 1,76\right), \left(\frac{5}{6} \frac{1}{2} \frac{1}{6}, 1,76\right), \left(\frac{5}{6} \frac{5}{6} \frac{1}{6}, 1,76\right)$$

O:

$$\left(\frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{6}, 4,34\right), \left(\frac{5}{12} \frac{1}{4} \frac{1}{6}, 4,34\right), \left(\frac{5}{12} \frac{3}{4} \frac{1}{6}, 4,34\right), \left(\frac{2}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{6}, 4,34\right), \left(\frac{11}{12} \frac{1}{4} \frac{1}{6}, 4,34\right), \left(\frac{11}{12} \frac{3}{4} \frac{1}{6}, 4,34\right) \\ \left(\frac{1}{12} \frac{1}{4} \frac{1}{6}, 1,30\right), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{6}, 1,30\right), \left(\frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{6}, 1,30\right), \left(\frac{7}{12} \frac{1}{4} \frac{1}{6}, 1,30\right), \left(\frac{7}{12} \frac{3}{4} \frac{1}{6}, 1,30\right), \left(\frac{5}{6} 0 \frac{1}{6}, 1,30\right) \\ \left(\frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{6}, 13,85\right), \left(\frac{1}{6} \frac{5}{6} \frac{1}{6}, 13,85\right), \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{6}, 13,85\right), \left(\frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{6}, 13,85\right) \\ \left(\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{6}, 1,08\right), \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{6}, 1,08\right), \left(\frac{5}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{6}, 1,08\right), \left(\frac{5}{6} \frac{5}{6} \frac{1}{6}, 1,08\right).$$

Die so festgelegten Atomlagen sind natürlich nur als Annäherungen zu verstehen, wie sie sich als plausibelste Annahmen durch den Vergleich mit verwandten Silikatstrukturen ergeben. Eine strenge Festlegung der Para-

meter ist nicht möglich, da vom Chamosit nur Pulveraufnahmen zur Verfügung stehen.

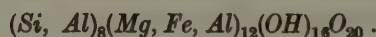
Aus den obigen Atomlagen wurden die Strukturfaktoren für die einzelnen Interferenzen berechnet. Es wurde dabei angenommen, daß die *Fe*-, *Mg*- und *Al*-Ionen sich gleichmäßig über alle »Oktaeder«-Positionen verteilen. Man erhält nämlich falsche Werte für die Intensitäten, wenn man annimmt, daß die *Fe*-Ionen in den Brucitschichten, die *Mg* und *Al*-Ionen nur in den Pyrophyllitschichtpaketen sitzen oder umgekehrt. Für die (*Si*, *Al*)- und (*Mg*, *Fe*, *Al*)-Positionen wurden mittlere *F*-Werte aus der Zusammensetzung berechnet. Die Strukturfaktoren wurden mit der Flächenhäufigkeitszahl, mit dem Faktor $\frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\sin^2 \varphi \cos \varphi}$ und einem Absorptionsfaktor multipliziert. Um letzteren zu erhalten, wurde zunächst auf Grund der chemischen Zusammensetzung und der Dichte des Chamosits ein Absorptionskoeffizient für *FeK α* -Strahlung von 211 berechnet. Auf Grund der Stäbchendicke von 0,3 mm und der Tatsache, daß das Material durch Syndetikon auf etwa $\frac{1}{2}$ verdünnt worden war, ergeben sich aus den Internationalen Tabellen zur Bestimmung der Kristallstruktur die für die Intensitätsberechnung verwendeten Absorptionsfaktoren.

In der Tabelle IV sind die so berechneten Intensitäten den geschätzten gegenübergestellt. Die Schätzung erfolgte visuell in 8 Stufen. Die Basisinterferenzen {001} zeigen auf den Aufnahmen einen deutlichen Textur-effekt, da sich die blättchenförmigen Kristalle beim Formen der Stäbchen parallel zur Stäbchenachse stellten. Die Intensitäten der {001}-Interferenzen sind daher gegenüber denen anderer Interferenzen verstärkt. Man kann daher die Intensitäten der {001} und die der anderen Interferenzen nur für sich betrachten. Berücksichtigt man dies, so ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten so gut, daß die angenommene Struktur wohl als richtig angesehen werden kann.

Eisensilikate mit der Struktur des Chamosits von Schmiedefeld scheinen in sedimentären Eisenerzen häufig vorzukommen. So gehören z. B. die grünen Silikate der oolithischen Eisenerze von Nučič in Böhmen und von Planplatte, Oberhaslital, Kanton Bern (Schweiz) zu der Gruppe des Chamosits. Für die Überlassung eines Handstückes vom Oberhaslital (Nr. 14353 des Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden) danke ich Herrn Prof. Rimann herzlich. Ob freilich alle die oolithischen Silikate, die man bisher Chamosit benannte, strukturell zu dieser Gruppe gehören, müßte erst noch nachgewiesen werden. Jedenfalls scheinen die bisher sicheren Chamosite eher in oolithischer Ausbildung vorzukommen als die Thuringite.

3. Die Beziehungen der Thuringite und des Chamosits zur Chloritgruppe und zueinander.

Aus der Auswertung der Pulveraufnahmen ergab sich, daß die Thuringite von Schmiedefeld und vom Zirmsee sowie der Bavalit aus der Bretagne strukturell mit den eisenarmen Chloriten übereinstimmen. Es besteht daher kein Anlaß, die Thuringite als besondere Gruppe von den sogenannten Orthochloriten abzutrennen. Sie sind vielmehr als die eisenreichen Endglieder der Chloritgruppe anzusehen. Diese Tatsache wird durch die Tabelle VI verdeutlicht, in der die von McMurchy (10) untersuchten Chlorite (mit Ausnahme eines Chromchlorits) mit den Thuringiten in einer Reihe vereinigt sind. Die Zusammensetzung aller dieser Chlorite läßt sich recht gut wiedergeben durch die schon erwähnte aus der Struktur folgende allgemeine Chloritformel:



Die Tabelle VI zeigt, daß offenbar der Gehalt an zweiwertigem Eisen die Dimensionen der Elementarzelle bestimmt. In der Fig. 3 ist der Zu-

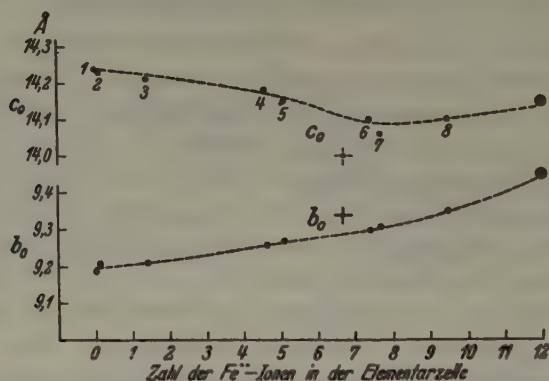


Fig. 3. Die Gitterkonstanten b_0 und c_0 der Chlorite in Abhängigkeit von ihrem Gehalt an zweiwertigem Eisen.

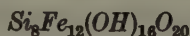
●: Chlorite. (Die Nummern entsprechen Tabelle V.)

✦: Chamosit, Schmiedefeld.

⊙: Cronstedtit.

sammenhang zwischen c_0 und b_0 einerseits und der Zahl der Ferroionen in der Elementarzelle andererseits dargestellt. b_0 und damit natürlich auch $a_0 = b_0/\sqrt{3}$ scheint mit dem Ferrogehalt recht regelmäßig anzusteigen. Dagegen wird c_0 mit steigendem Ferrogehalt kleiner. Die Abhängigkeit von c_0 vom Ferrogehalt ist unregelmäßiger. Es scheint so, als ob bei

höheren Eisengehalten ein Grenzwert von c_0 erreicht wird. Zum Vergleich sind die entsprechenden Dimensionen des Cronstedtitgitters mit in die Figur aufgenommen worden. Der Cronstedtit läßt sich ja chemisch als ein reiner Eisenchlorit mit der Formel:



auffassen. Allerdings ist für dieses eisenreichste Endglied die Chloritstruktur nicht mehr stabil und es erfolgt, wie oben schon erwähnt, eine neue Aufteilung der »Oktaeder«- und »Tetraeder«-Schichten zu polaren Kaolinitischichtpaketen. Trotz dieser andersartigen Struktur ordnen sich aber die Abstände des Cronstedtitgitters zwanglos in die Reihe der Gitterkonstanten der Chlorite ein, wie die Fig. 3 zeigt.

Die betrachteten Chlorite unterscheiden sich voneinander durch ihren Gehalt an Mg -, Al - und Fe -Ionen. Da diese Ionen, abgesehen von dem Al , das Si isomorph ersetzt, in den Chloriten in demselben Bauzusammenhang vorkommen wie in den Hydroxyden $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2$, nämlich oktaedrisch von O - oder (OH) -Ionen umgeben, liegt es nahe, die Änderung der Gitterkonstanten der Chlorite mit den Abständen in diesen Hydroxyden zu vergleichen. In der folgenden Zusammenstellung bedeutet c den kürzesten Abstand zwischen den Metallionen in Richtung der c -Achse (also senkrecht oder nahezu senk-

Tabelle VI. Zusammensetzung, Gitterkonstanten (in Å) und Lichtbrechung einiger Chlorite (Nr. 1—5 nach McMurchy).

Mineral	Formel	a_0	b_0	c_0	β	n_p	opt. Ch.
1. Leuchtenbergit, Philipsburg, Mont.	$(\text{Si}_{5,8}\text{Al}_{2,2})(\text{Mg}_{10,4}\text{Al}_{1,6})(\text{OH})_{16,0}[\text{O}_{10,6}(\text{OH})_{0,2}]$	5,30	9,19	14,25	97°09'	1,572	+
2. Sheridanit, Miles Co., Mont.	$(\text{Si}_{5,2}\text{Al}_{2,8})(\text{Mg}_{9,1}\text{Fe}_{0,1}\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{2,8})(\text{OH})_{16,0}[\text{O}_{10,6}(\text{OH})_{0,2}]$	5,32	9,21	14,24	97°09'	1,581	+
3. Chlorit, Burra Burra, Tenn.	$(\text{Si}_{5,1}\text{Al}_{2,9})(\text{Mg}_{7,7}\text{Fe}_{1,4}\text{Al}_{2,9})(\text{OH})_{16,0}[\text{O}_{10,8}(\text{OH})_{0,3}]$	5,32	9,21	14,21	97°09'	—	+
4. Prochlorit, Longhill, Conn.	$(\text{Si}_{4,9}\text{Al}_{3,1})(\text{Mg}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{Al}_{2,0})(\text{OH})_{10,5}[\text{O}_{4,4}\text{O}_{20,0}]$	5,35	9,26	14,18	97°09'	1,618	—
5. Chlorit, Bolivien	$(\text{Si}_{5,5}\text{Al}_{2,5})(\text{Mg}_{2,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Al}_{4,4})(\text{OH})_{10,0}[\text{O}_{6,4}\text{O}_{18,3}]$	5,35	9,27	14,15	97°09'	—	—
6. Thuringit, Schmiedefeld	$(\text{Si}_{4,8}\text{Al}_{3,2})(\text{Mg}_{1,4}\text{Fe}_{1,5}\text{Al}_{1,7})(\text{OH})_{16,0}[\text{O}_{20,0}]$	5,37	9,30	14,10	97°20'	1,662	—
7. Thuringit, Zirmsee	$(\text{Si}_{5,4}\text{Al}_{2,6})(\text{Fe}_{7,7}\text{Fe}_{1,5}\text{Al}_{2,8})(\text{OH})_{17,3}[\text{O}_{20,7}]$	5,38	9,31	14,06	97°20'	1,672	—
8. Bavalit, südl. Briev	$(\text{Si}_{4,6}\text{Al}_{3,5})(\text{Mg}_{0,7}\text{Fe}_{3,5}\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_{1,6})(\text{OH})_{13,9}[\text{O}_{0,2}\text{O}_{20,0}]$	5,40	9,35	14,10	97°26'	1,681	—

recht zu den parallel (001) verlaufenden Schichten) und a den kürzesten Abstand zwischen Metallionen in der Ebene (001).

	a	c
$Al(OH)_3$, Hydrargillit	2,87 Å	4,85 Å
$Mg(OH)_2$, Brucit	3,11 Å	4,74 Å
$Fe(OH)_2$	3,24 Å	4,47 Å

Man bemerkt einen Anstieg der Größe a und einen Abfall von c in der Reihe $Al(OH)_3$ — $Mg(OH)_2$ — $Fe(OH)_2$. Die Abnahme von c ist zwischen $Mg(OH)_2$ und $Fe(OH)_2$ besonders stark. Der Einfluß dieser Ionen auf die Abmessungen der Elementarzelle läßt sich nicht durch das Bild starrer kugelsymmetrischer Ionen erklären. Man spricht hier von der polarisierenden Wirkung der Kationen in diesen Schichtstrukturen, der sich dahin äußert, daß die Hydroxylionen besonders nah an die Kationen herangezogen werden. Die gleichgeladenen Kationen andererseits werden entsprechend weiter voneinander entfernt. In der betrachteten Reihe steigt also die polarisierende Wirkung der Kationen in der Reihenfolge Al — Mg — Fe . Vergleicht man die Abstände der Hydroxyde mit der Tabelle VI und der Fig. 3, so sieht man, daß die Abnahme von c_0 und die Zunahme von a_0 und b_0 mit steigendem Gehalt an Ferroionen qualitativ dem Übergang von $Al(OH)_3$ und $Mg(OH)_2$ zu $Fe(OH)_2$ entspricht. Auch quantitativ besteht Übereinstimmung, da dem Abstand a in den Hydroxydgittern die Größe $\frac{1}{3} b_0$ der Chlorite (= Abstand der Ionen Mg , Fe , Al in der Ebene (001)) entspricht. $\frac{1}{3} b_0$ steigt von 3,06 Å (Leuchtenbergit) bis 3,12 Å (Bavalit). Beim reinen Fe -Endglied, dem Cronstedtit beträgt $\frac{1}{3} b_0$ 3,15 Å. Der Ersatz des Mg durch Al scheint kaum einen Einfluß auf die Dimensionen der Elementarzelle zu haben. Man erkennt dies z. B. beim Vergleich der Chlorite 1 und 2. Der Sheridanit unterscheidet sich vom Leuchtbergit viel stärker durch seinen höheren Al -Gehalt als durch den geringen Fe -Gehalt. Denkt man an die Hydroxyde, so müßten a_0 und b_0 kleiner und c_0 größer als beim Leuchtenbergit sein. Es ist aber gerade umgekehrt. Ähnlich liegt es bei den Thuringiten von Schmiedefeld und Zirmsee. Ein Grund für diesen geringen Einfluß des Al -Ions dürfte sein, daß ja die »Maschenweite« der Hydroxydschichten im Chloritgitter mit der »Maschenweite« der Si -Tetraederschichten übereinstimmen muß. Der Abstand benachbarter Fe -, Mg - oder Al -Ionen innerhalb (001) muß dem Abstand benachbarter Si -Ionen entsprechen. Aus der Quarzstruktur ergibt sich für den Si - Si -Abstand einer idealisierten Si_2O_5 -Schicht 3,10 Å. Dieser Abstand liegt näher an den a -Werten des $Mg(OH)_2$ und $Fe(OH)_2$ als an dem des $Al(OH)_3$. Die Abstände der Si_2O_5 -Schicht werden sich daher eher den $Mg(OH)_2$ - und

den $Fe(OH)_2$ -Schichten anpassen können als der engmaschigeren Hydrargillitschicht.

Da die Gitterkonstante der Chlorite also offenbar im wesentlichen durch den Gehalt an Ferroionen bestimmt werden, ist es möglich, aus der Größe von a_0 oder b_0 den Eisengehalt in erster Annäherung abzuschätzen. c_0 eignet sich hierzu weniger gut, wie die Fig. 3 zeigt. Die Ermittlung von b_0 ist auf Pulveraufnahmen relativ einfach, da die intensive Interferenz (060) leicht aufzufinden und zu vermessen ist. Bei der Untersuchung von sedimentären Eisenerzen kann dies von Nutzen sein, da es so möglich ist, durch Pulveraufnahmen technisch nutzlose Chlorite von solchen zu unterscheiden, die als Eisenerze verhüttbar sind. Zum Zweck einer ersten Abschätzung könnte man so zeitraubende chemische Analysen ersparen.

Ebenfalls vorwiegend durch den Eisengehalt wird die Höhe der mittleren Lichtbrechung bestimmt, wie dies ja Winchell (13) in seinen systematischen Untersuchungen über die optischen Eigenschaften der Chlorite gezeigt hat. Die in der Tabelle VI angeführten Werte für die Lichtbrechung der Thuringite wurden nach der Einbettungsmethode in Mischungen aus Nitrobenzol, α -Monobromnaphthalin und Methylenjodid im *Na*-Licht gemessen. Interessant ist der Wechsel des optischen Charakters. Während die eisenarmen Chlorite positiv sind, sind die eisenreichen negativ.

Der Chamosit stellt trotz seines sehr ähnlichen Aufbaues eine von den Chloriten abweichende Mineralphase dar. Da die Zusammensetzung des Chamosits von Schmiedefeld der des Thuringits von Schmiedefeld sehr nahe entspricht, kann der Chemismus wohl kaum die Ursache der andersartigen Struktur sein. Es müssen also wohl die Bedingungen der Mineralbildung sein, die einmal zum Chlorittyp und das andere Mal zum Chamosittyp führen. Dabei ist es besonders bemerkenswert, daß im Vorkommen von Schmiedefeld beide Minerale zusammen vorkommen. Die Chamositpartien des Lagers geben noch deutlich die alte sedimentäre Textur des Gesteins wieder. Der Chamosit bildet sehr feinschalige Ooide, die zwar oft stark zerdrückt sind, sich aber noch deutlich von der Grundmasse aus Siderit abheben und sich nach vorsichtigem Zertrümmern aus dieser herauslesen lassen. Die Thuringitschichten zeigen hingegen meist nur noch Andeutungen der alten Oolithtextur. Das ganze Gestein ist ein Aggregat von relativ großen Chloritblättchen. Oft ziehen sich Quarzadern durch das ganze Gestein, der Quarz ist vielfach von Thuringit durchsetzt. So ist die bereits von Berz (1) auf Grund petrographischer Beobachtungen geäußerte Annahme, daß der Chamosit das ursprüngliche Silikat dieses silurischen Sediments gewesen ist, nicht unwahrscheinlich. Durch Umkristallisation ist nach der Absenkung der Schichten in Gebiete höherer Temperatur

und höheren Druckes aus dem Chamosit der Chlorit entstanden. In einzelnen Schichten blieb der ursprüngliche Chamosit noch erhalten. Für die Deutung des Thuringits als ein metamorphes Umbildungsprodukt des Chamosits spricht auch die Tatsache, daß die Elementarzelle des Chamosits nach dem röntgenographischen Befund bei praktisch gleichem Atominhalt voluminöser ist als die des Thuringits. Der Abstand identischer Schichten ($d_{001} = c_0 \cdot \sin \beta$) voneinander ist bei beiden Mineralen etwa gleich. a_0 und b_0 des Chamosits sind aber deutlich größer (vgl. Fig. 3). Der Inhalt der Elementarzellen beträgt:

Thuringit, Schmiedefeld	698 Å ³
Chamosit, Schmiedefeld	705 Å ³

Demnach wäre der Chamosit die niederem Druck und der Thuringit die höherem Druck angepaßte Phase. Leider sind die Unterschiede so gering, daß sie in den Dichtebestimmungen von Jung (6, 7) nicht zum Ausdruck kommen. Es wird wohl kaum möglich sein, das spezifische Gewicht dieses schwer zu reinigenden und sehr feinblättrigen Materials mit der erforderlichen Genauigkeit zu bestimmen.

Zusammenfassung.

Die Thuringite von Schmiedefeld und vom Zirmsee, sowie der Bavalit aus der Bretagne haben Chloritstruktur und sind als die eisenreichen Endglieder der Chloritreihe anzusehen. Die Gitterkonstanten der Chlorite werden durch den Ferrogehalt bestimmt, so daß es in erster Annäherung möglich ist, den Eisengehalt der als Eisenerze wichtigen Thuringite aus Pulveraufnahmen zu ermitteln.

Der Chamosit von Schmiedefeld hat eine Struktur, die der Chloritstruktur zwar sehr ähnlich ist, von ihr aber abweicht. Für die Annahme, daß der Thuringit von Schmiedefeld ein metamorphes Umbildungsprodukt des Chamosits ist, spricht die Tatsache, daß die Elementarzelle des Chamosits bei gleichem Atominhalt voluminöser ist.

Die Chamosite von Nučič in Böhmen und von Planplatte, Oberhaslital, Kanton Bern (Schweiz) haben die gleiche Struktur wie der Chamosit von Schmiedefeld.

Die Untersuchung erfolgte im Rahmen gemeinsamer Arbeiten mit Prof. Correns, die von der Helmholtzgesellschaft in dankenswerter Weise unterstützt wurden.

Schrifttum.

1. K. C. Berz, Jahresber. und Mitt. des Oberrhein. geol. Vereins. Neue Folge 12 (1923) 20.
2. L. Cayeux, Les Minerais de Fer oolithiques de France. Fasc. I. Minerais de Fer primaires. Paris 1909. S. 183ff.
3. C. W. Correns und W. v. Engelhardt, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1941.
4. B. Gossner, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A 1935, 195.
5. St. B. Hendricks, Amer. Mineralogist 24 (1939) 529.
6. H. Jung und E. Köhler, Chem. d. Erde 5 (1930) 182.
7. H. Jung, Chem. d. Erde 6 (1931) 275.
8. H. Jung, Chem. d. Erde 7 (1932) 594.
9. A. Lacroix, Minéralogie de France. Tome I, 400.
10. R. C. McMurphy, Z. Kristallogr. 88 (1934) 420.
11. J. Orsel, C. R. Acad. Sci. Paris 177 (1923) 271.
12. L. Pauling, Proc. nat. Acad. Sci. 16 (1930) 578.
13. A. N. Winchell, Amer. Mineralogist 13 (1928) 161.
14. E. R. Zalinski, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1904, Beil. Bd. XIX, 40.
15. V. v. Zepharovich, Z. Kristallogr. 1 (1877) 371; 2 (1878) 195.

Sedimentpetrographisches Institut der Universität Göttingen.

Eingegangen am 23. September 1941.

Bücherbesprechungen.

W. Machu, **Metallische Überzüge**. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., 1941. XX, 595 S. Mit 191 Abb. Brosch. 40.— RM., Leinen 42.— RM.

Das Buch besteht aus einem allgemeinen Teil über theoretische Grundlagen der Korrosion, über Metallreinigung und Metallüberzugsverfahren und einem dreimal so großen speziellen Teil, in dem die Überzüge von Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Aluminium, Nickel, Kobalt, Chrom, Eisen, Kupfer, Silber, Gold und Platinmetallen ausführlich behandelt, diejenigen einer Reihe weiterer Metalle kurz besprochen werden.

Zunächst mag es scheinen, daß das Buch wenig mit Kristallographie gemeinsam hat. Manche Korrosionserscheinungen mögen auch von kristallographischem Interesse, manches über Metallreinigung für die Kristallätzung von Bedeutung sein. Wichtig ist jedoch das Buch für eines der jüngsten Gebiete der Kristallographie: die Untersuchung dünner Schichten mittels Elektronenbeugung. Die Beschreibung der Ätzverfahren und besonders die eingehenden Hinweise über die elektrolytische Niederschlagung von Metallüberzügen werden sich dabei als sehr wertvoll erweisen. G. Menzer.

H. Harms, **Die Dichte flüssiger und fester Stoffe**. Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft, Heft 4. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn, 1941. VI, 101 S. Mit 28 Abb. Kart. 7.50 RM.

Einem kurzen Kapitel über Grundlagen und Definitionen folgt als 2. Kapitel (Verfahrenskunde) ein Überblick über die Verfahren zur Dichtebestimmung. Den Hauptteil bildet das 3. Kapitel (Meßkunde), in dem die einzelnen Verfahren ausführlich dargelegt werden. Wenn auch der größte Teil des Heftes der Bestimmung der Dichten von Flüssigkeiten gewidmet ist, so kommen die Kristalle doch nicht zu kurz. Erfreulich ist der bei allen Verfahren erfolgte Hinweis auf Grenzfehler.

Unter den röntgenographischen Verfahren zur Dichtebestimmung könnte die Laue-Methode gestrichen werden, weil aus ihr die Gitterkonstanten sich nur auf Umwegen ermitteln lassen. Auf S. 2 stört der Fehler $1/0,999\,973 = 1,000\,002$. G. Menzer.

Anorganische Salze mit Homogenitätsbereich. Tantalate (und Niobate).

Von F. Halla, A. Neth und F. Windmaier in Wien.

1. Einleitung.

Die Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlen hat gezeigt, daß das Raumgitter eines bestimmten stöchiometrischen Verbindungstyps auch bei Ersatz gewisser Atome durch andere erhalten bleiben kann, sofern nur gewisse Bedingungen erfüllt sind¹⁾.

Es kann sich aber eine solche Vertretbarkeit auf ganze Molekeln oder Radikale erstrecken. So ist in gewissen Amminen NH_3 durch H_2O ersetzbar²⁾, da beiden Molekeln ungefähr derselbe Raumbedarf und ein ähnlich konfiguriertes Kraftfeld eigen ist.

Auf dasselbe Blatt gehört es, wenn bei verschiedenen Heteropolysäuren des gleichen stöchiometrischen Typs die Säuren mit den Salzen — selbst bei Kationen verschiedener Wertigkeit — isomorph sind³⁾, weil bei der überwiegenden Größe des Anions der Gitteraufbau im wesentlichen durch letzteres bestimmt ist. Rein stöchiometrisch gesprochen wird hier eine Wassermolekel durch eine solche des Metallhydroxyds ersetzt.

Es ist bisher nicht beachtet worden, daß dieser Sachverhalt schon bei relativ einfachen Zusammensetzungen zum Auftreten eines Homogenitätsbereichs im Zustandsdiagramm derartiger Verbindungen führen muß, wenn man Säureanhydrid, Basenhydroxyd und Hydratwasser als die unabhängigen Bestandteile des ternären Systems betrachtet. Vom Homogenitätsbereich intermetallischer Phasen unterscheidet sich der vorliegende Fall dadurch, daß nicht nur Atome, sondern ganze Atomgruppen ersetzt werden.

Wir zeigen im Nachstehenden, daß dieser Fall bei dem Polysalz $4 K_2O \cdot 3 Ta_2O_5 \cdot 16 H_2O$ verwirklicht ist.

1) Literatur bei F. Machatschki, Naturwiss. 27 (1939) 686.

2) O. Hassel, Strukturbericht I 458—460.

3) O. Kraus, Strukturbericht III 466, IV 212.

2. Ausgangspunkt der Untersuchung.

Die Literaturangaben über die Zusammensetzung dieser Verbindung gehen auseinander. Während Marignac¹⁾ zu der angegebenen Formel gelangt, finden Jander und Schulz²⁾ eine Zusammensetzung $7 K_2O \cdot 5 Ta_2O_5 \cdot 30 H_2O$ als eher zutreffend. Der eine von uns (W.) erhielt bei der Nachprüfung Analysenergebnisse, die in Tabelle I wiedergegeben sind.

Tabelle I. Analysenwerte und Länge der *c*-Kante des Elementarkörpers in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei verschiedenen Proben von $4 K_2O \cdot 3 Ta_2O_5 \cdot 16 H_2O$.

Bezeichnung des Präp.	Analysergebnis in %			Molares Verhältnis $K_2O : Ta_2O_5$	<i>c</i> in Å
	K_2O	Ta_2O_5	H_2O		
theor.	18,9	66,6	14,5	1,33	—
<i>KT</i> 36	19,29	68,51	12,2	1,32	—
<i>KT</i> 17	18,89	66,82	14,29	1,33	18,35
<i>KT</i> 57	19,08	65,25	15,36	1,37	18,65
<i>KT</i> 35	19,60	65,28	15,12	1,408	18,80

Danach schwankt das molare Verhältnis $K_2O : Ta_2O_5$ zwischen den Werten $4/3 = 1,333$ und $7/5 = 1,400$, die den beiden in der Literatur angegebenen Grenztypen entsprechen; wir bezeichnen diese in der Folge abgekürzt mit $4/3 KT$ bzw. $7/5 KT$.

Diese Schwankungen lassen sich, wie gezeigt werden soll, auf das Vorliegen eines Homogenitätsbereiches zurückführen.

Nebenher untersuchten wir auch noch das Salz $4 K_2O \cdot 3 Nb_2O_5 \cdot 16 H_2O$ ($\approx 4/3 KN$) und das Salz $7 K_2O \cdot 6 Nb_2O_5 \cdot 27 H_2O$ ($\approx 7/6 KN$); ein dem letzteren entsprechendes Tantalat konnte nicht erhalten werden.

3. Die Präparate.

Die Darstellung ist bei F. Windmaißer³⁾ beschrieben. Es handelt sich um Kristalle guter Ausbildung, die aber — besonders das $4/3 KT$ — wegen ihrer Unbeständigkeit an freier Luft unter der Mutterlauge aufbewahrt werden müssen. Das letzterwähnte Salz gibt große Kristalle,

1) C. Marignac, Ann. Chim. Physique 1866, 20.

2) G. Jander und H. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 144 (1925) 225.

3) F. Windmaißer, Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941) 283.

die an der Luft bereits nach einigen Stunden eine opalisierende Trübung aufweisen.

Die verwendeten Kristalle von ca. 1 mm Größe wurden daher nach rascher Vermessung im zweikreisigen Goniometer für die Aufnahme justiert und mit einer Lösung von Paraffin in Benzol überzogen, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine hinreichende Schutzschicht hinterließ; für eine Neujustierung konnte diese jeweils mit Benzol leicht abgewaschen werden.

Die Vermessungsergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II. Kristallparameter und Dichten der untersuchten Salze.

Salz	$a : b : c$		Dichte bei 20° C (pyknometrisch)
	röntgenographisch	goniometrisch	
4/3 <i>KT</i>	0,716 1 1,089	0,716 1 $\frac{1}{2} \cdot 1,102$	3,523
4/3 <i>KN</i>	— — —	0,712 1 $\frac{1}{2} \cdot 1,1068$	2,600
7/6 <i>KN</i>	0,9584 1 0,709	0,9583 1 0,7083 (nach Groth) ¹⁾	2,722

4. Röntgenographische Untersuchung.

Sie erfolgte mittels *Cu K*-Strahlung an Hand von Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen. Beim Salz 4/3 *KN* wurde wegen der unzweifelhaften Isomorphie mit 4/3 *KT* von einer eingehenderen Strukturanalyse Abstand genommen. Die Abmessungen der Elementarkörper sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III. Abmessungen der Elementarzellen und deren Inhalte.

Salz	Kristall- system	Kantenlängen in Å			Achsen- winkel	V in Å ³	Molekel je Zelle
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
4/3 <i>KT</i>	monoklin	12,08	16,87	18,37	95°14'	3724	4
4/3 <i>KN</i>	„	11,93	16,76	18,55	95°31'	3692	4
7/6 <i>KN</i>	rhombisch	16,27	16,98	12,01	—	3319	2

1) Aus den Winkelmessungen Marignacs; Austausch von *a*- und *b*-Achse gibt 1: 0,9584: 0,7083 bzw. 1,0434: 1: 0,7390.

5. Raumgruppenbestimmung.

Das Salz $4/3 KT$.

Die Flächenstatistik ergab:

(hkl) nur vorhanden, wenn $h + k = 2n$, demgemäß auch

$(0k0)$ » » » $k = 2n$; ferner

$(h0l)$ » » » $h, l = 2n$

Raumgruppe ist daher C_2^4 oder $C_{2h}^6 - C 2/c$.

Wir diskutieren zuerst die zweite Alternative unter Zugrundelegung der Tatsache, daß die (24) Ta -Atome in der Zelle wegen ihres überwiegenden Streuvermögens die Intensität der Reflexe bestimmen werden.

Sie können in dreifacher Art untergebracht werden:

A) in drei allgemeinen Punktlagen 8 (f).

B) in zwei » » » und zwei vierzähligen.

C) in einer » Punktlage und vier vierzähligen.

D) in sechs vierzähligen Punktlagen, wobei die Punktlage mit 1 Freiheit, 4 (e), grundsätzlich mehrfach auftreten könnte. Dabei lassen sich — als von vorneherein unwahrscheinlich — Fälle ausscheiden, bei denen vier oder mehr solcher Punktlagen gleichzeitig besetzt, die Ta -Atome also zu viert oder mehr auf den Drehachsen $[010]^{0/4}$ usw. aufgefädelt sind, da die Länge der b -Kante des Elementarkörpers hierzu nicht ausreicht.

Eine weitere Einschränkung unter den verbleibenden Möglichkeiten gab uns eine Patterson-Analyse der Weißenberg-Aufnahme von Zone $(h0l)$. Müssen wir auch bei der Zuordnung der Spitzen des so erhaltenen Patterson-Diagramms wegen etwaiger Gespenster einige Vorsicht walten lassen, so können wir doch eine Vergesellschaftung der vierzähligen Punktlage mit 1 Freiheit, 4 (e), mit einer der Punktlagen 4 (a) bis 4 (d) ausschließen, da die sonst zu erwartenden Spitzen $(0\frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}\frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}\frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}\frac{3}{4})$ fehlen. Vorhanden ist wohl $(\frac{1}{4}0)$, die aber nicht einer solchen Kombination ihre Entstehung verdanken kann. Damit schränken sich die Möglichkeiten sehr weitgehend ein.

Der Versuch, die Parameter von drei allgemeinen Punktlagen zu ermitteln, scheiterte an der Unzulänglichkeit des Diagramms. Zwei darin ersichtliche Punktlagen: $x_1 = 12/96$, $z_1 = 0$; $x_2 = 8/96$, $z_2 = 6/96$ sind mit den übrigen Intensitäten kaum in Einklang zu bringen.

Das Salz $7/6 KN$.

Die Flächenstatistik wurde durch Weißenberg-Aufnahmen um die drei Achsen (Äquator und zum Teil auch 1. Schichtlinie), sowie um $[110]$ -Äquator geliefert. Die Auslöschungen sind die in der Tabelle von Herr-

mann¹⁾ für $V^5-C 222_1$ angegebenen (wenn unsere Ergebnisse den Permutationen III und V nach Herrmann unterworfen wurden). Damit stimmt die von uns an der Drehkristallaufnahme um [101] beobachtete Zentrierung der Fläche (010) überein.

Der Elementarkörper kann in einen pseudokubischen übergeführt werden, indem man [110] ($\sim 2c$) zur neuen Kante macht, entsprechend der Auffassung des Achsenverhältnisses $a:b:c = 0,9584:1:0,7084$ als $1:1:1/\sqrt{2}$.

6. Diskussion der Ergebnisse.

Die röntgenographische »Molekulargewichtsbestimmung« durch Ermittlung des Inhaltes des Elementarkörpers führt zu folgenden Ergebnissen:

Formel angenommen	Molekulargewicht	V in \AA^3	Zahl der Moleküle je Zelle
$4/3 KN \cdot 16 H_2O$ (Marignac)	1463	3692	3,98
$7/5 KN \cdot 30 H_2O$ (Jander & Schulz)	2529	3692	6,87
$4/3 KT \cdot 16 H_2O$ (Marignac)	1991	3724	4,00
$7/5 KT \cdot 30 H_2O$ (Jander & Schulz)	3413	3724	2,33

Während also bei der Marignacschen Formulierung in der Zelle der beiden isomorphen Salze dieselbe Anzahl Molekeln auftritt, wie es sein muß, ist dies bei der Formulierung nach Jander und Schulz (a. a. O.) nicht der Fall, abgesehen von der mangelnden Ganzzahligkeit der Molekelzahlen.

Damit ist die Marignacsche Formelgebung bewiesen. Andererseits ist es aber ausgeschlossen, daß die Analysenresultate so sehr voneinander abweichen könnten. Dies läßt nur die schon in der Einleitung vorweggenommene Erklärung zu.

Herr F. Machatschki-Tübingen, dem wir von diesem Sachverhalt Mitteilung machten, teilt uns freundlichst mit, daß wahrscheinlich die richtige Formel $K_{16}[Ta_{12}O_{36}](OH)_4 \cdot 30 H_2O$ sein dürfte, entsprechend einem Verhältnis $Ta:O = 1:3$. Der Übergang zwischen den verschiedenen Zusammensetzungen vollzieht sich derart, daß infolge eines Ersatzes von $(OH)'$ durch O'' und Ausfall von einigen H_2O -Molekeln die Möglichkeit für die Aufnahme weiterer K -Ionen gegeben wird.

Zusammenfassung.

1. Die Abmessungen des Elementarkörpers, Dichten und Raumgruppen von zwei isomorphen Salzen $4 K_2O \cdot 3 M_2O_5 \cdot 16 H_2O$ ($M = Nb, Ta$) und vom Salz $7 K_2O \cdot 6 Nb_2O_5 \cdot 27 H_2O$ werden bestimmt.

1) K. Herrmann, Z. Kristallogr. 68 (1928) 288.

2. Dadurch wird die Entscheidung zwischen diesen Formeln und anderen in der Literatur angegebenen möglich.

3. Die Ursache dieser Unterschiede liegt darin, daß die Salze keine konstante Zusammensetzung, sondern einen Homogenitätsbereich besitzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit durch Sachbeihilfen und Verleihung eines Stipendiums an den einen von uns (N.) ermöglichte, sei an dieser Stelle verbindlichst gedankt, ebenso Herrn F. Machatschki für seine Mitteilungen; ferner Herrn Dipl.-Ing. F. M. Pelz und Frau Castelliz für ihre Hilfe bei der Rechenarbeit.

Wien, im Juli 1941.

Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule,
Röntgenabteilung.

Eingegangen am 23. September 1941.

Die Konstruktion des räumlichen reziproken Gitters aus Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Von M. Straumanis, Riga.

Die Konstruktion des räumlichen reziproken Gitters gelingt am besten aus Drehkristallaufnahmen¹⁾. Auch aus Debye-Scherrer-Aufnahmen können solche Gitter konstruiert werden, doch liegt hier die Schwierigkeit vor, daß alle möglichen Interferenzen auf den Äquator fallen. Es sind hier deshalb zwei Aufgaben gleichzeitig zu lösen: es müssen die Indizes der Interferenzen bestimmt und diese auf die einzelnen reziproken Gitterpunkte verteilt werden. Die Kenntnis der Gitterkonstante ist dabei nicht unbedingt notwendig; ist sie aber bekannt, so wird dadurch die ganze Konstruktion erheblich erleichtert. Das Zeichnen des reziproken Gitters ist dann auch im Falle größerer Gitterkonstanten möglich. Bei niedriger symmetrischen kristallinen Stoffen stößt man aber auch hier auf große Schwierigkeiten, infolge der auf der Aufnahme vorhandenen großen Zahl von Linien. Drehkristallaufnahmen müssen in solchen Fällen unbedingt vorgezogen werden. Die unten beschriebene Methode bezieht sich deshalb nur auf kubische Kristalle und besteht darin, daß man zuerst den Film — auch ohne die Gitterkonstante zu kennen — indiziert und dann, ohne Schwierigkeiten, das räumliche reziproke Gitter konstruiert. Deshalb soll hier das Hauptgewicht auf eine bequeme Indizierungsmethode mit Hilfe von reziproken Konstanten gelegt werden.

Die graphische Darstellung des Braggsehen Gesetzes.

Trägt man alle Interferenzen, die ein kubischer Stoff mit einem primitiven Gitter liefert, in den Reflexionskreis ein, so besteht ein bestimmter Zusammenhang zwischen der reziproken Gitterkonstante a_z^* , den Vektoren x (die vom Anfang des Koordinatensystems bis zu einer Interferenz auf der Reflexionskugel laufen) und der Zahl der Interferenzen, wenn mit einer Wellenlänge λ gearbeitet wird. Auf der Grundlage des schon früher mitgeteilten¹⁾, fällt es nicht schwer, diesen Zusammenhang graphisch darzu-

1) M. Straumanis, A. Ievinš, Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. J. Springer, Berlin 1940, S. 72. M. Straumanis, Z. Kristallogr. 104 (1941) 18.

stellen. Der Fig. 1 liegt ein kubischer Stoff mit einem einfachen Gitter und einer reziproken Konstante a_z^* zugrunde. Diese wird auf die beiden Koordinaten ξ und ζ des orthogonalen Systems aufgetragen, und durch

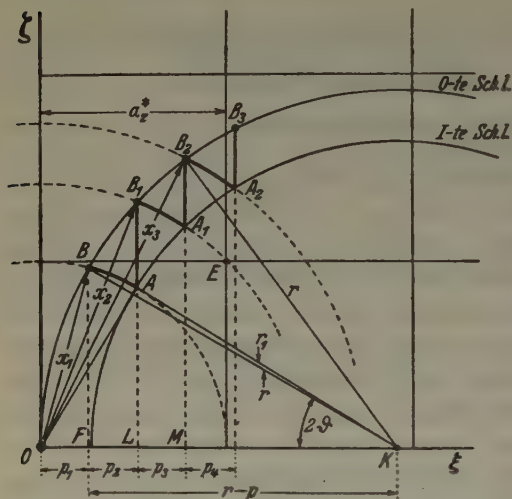


Fig. 1. Alle Interferenzen, die ein kubischer Stoff mit einem primitiven Gitter liefert, liegen auf einer gebrochenen Kurve $BA B_1 A_1 B_2 A_2 B_3 A_3 \dots$

zu tun, so können auch die Reflexionskreise der höheren Schichtlinien, wie das z. B. auf Fig. 2 zu sehen ist, mit den Radien

$$r_2 = \sqrt{r^2 - (2a_z^*)^2} \text{ und allgemein } r_i = \sqrt{r^2 - (i a_z^*)^2} \quad (1)$$

eingezeichnet werden; i ist die Schichtliniennummer. Jetzt kann gezeigt werden, daß alle Interferenzen des erwähnten kubischen Stoffes auf einer gebrochenen Kurve liegen, die man folgendermaßen erhält:

Vom Anfangspunkt O wird ein Bogen mit dem Radius

$$x_1 = a_z^* \quad (2)$$

gezogen; vom Punkte A , wo letzterer den Reflexionskreis der ersten Schichtlinie schneidet, wird eine Parallele zur Ordinate bis zum Reflexionskreise des Äquators (Punkt B_1) gezogen; durch diesen Punkt wird jetzt ein neuer Bogen mit dem Halbmesser $OB_1 = x_2$ gelegt und vom Schnittpunkte A_1 von neuem eine Parallele zur Ordinate bis zum Punkte B_2 gezogen; durch letzteren zieht man dann einen neuen Bogen mit dem Radius x_3 usw. Auf diese Weise gelangt man zu einer gebrochenen Kurve, die sich längs des ganzen Reflexionskreises zieht (Fig. 2).

die erhaltenen Punkte werden Parallelen zu den beiden Achsen gezogen. Vom Punkte K (Pulverpräparat im Zentrum der kugelförmigen Kamera) wird dann mit dem Halbmesser $OK = r$ der Reflexionskreis des Äquators gezeichnet (wobei man sich denkt, daß das Pulver sich wie ein Einkristall verhält). Unter derselben Bedingung kann auch der Reflexionskreis der I. Schichtlinie mit dem Halbmesser

$r_1 = \sqrt{r^2 - (a_z^*)^2}$ eingetragen werden. Hat man es mit einer kleineren reziproken Gitterkonstante

Jetzt kann bewiesen werden, daß allen Punkten B, B_1, B_2, B_3, \dots Interferenzen gemäß dem Bragg'schen Reflexionsgesetz entsprechen. Um dieses zu beweisen, muß die Länge der Fahrstrahlen $x_1, x_2, x_3, \dots x_m$ bei bekanntem r und a_z^* berechnet werden. Zuerst sind aber die Projektionen $p_1, p_2, \dots p_m$ der Fahrstrahlen x auf die ξ -Achse durch a_z^* und r auszudrücken. Aus (2) und dem Dreieck OBK (Fig. 1) folgt unmittelbar, daß

$$(a_z^*)^2 = 2 p_1 r \text{ und } p_1 = \frac{(a_z^*)^2}{2r}. \quad (3)$$

Weiter findet man aus dem Dreieck OA_iK unter Berücksichtigung von (1, $i = 1$), daß

$$p_1 + p_2 = \frac{2 (a_z^*)^2}{2r}. \quad (4)$$

Aus (3) und (4) folgt: $p_1 = p_2 = p$. Nimmt man jetzt das Dreieck OB_1K vor, so ist zu sehen:

$$x_2^2 = 4 p r, \text{ oder (3) eingesetzt, } x_2 = a_z^* \sqrt{2}. \quad (5)$$

Der Endpunkt von x_2 fällt somit auf den reziproken Punkt E (Index 110).

Mit Hilfe des Dreiecks OA_1K , (1) und (5) kann weiter gezeigt werden, daß $p_1 + p_2 + p_3 = \frac{3 (a_z^*)^2}{2r}$ und überhaupt: $p_1 + p_2 + \dots p_m = \frac{m (a_z^*)^2}{2r}$.

Es folgt also die Gleichheit aller Abschnitte

$$p_1 = p_2 = \dots p_m = p = \frac{(a_z^*)^2}{2r} = \frac{\lambda^2 r}{2a^3}. \quad (6)$$

Auf ganz dieselbe Weise, wie bei (5) gezeigt, erhält man aus OB_2K :

$$x_3 = a_z^* \sqrt{3},$$

und ganz allgemein, bei Fortsetzung derselben Operationen

$$x_m = a_z^* \sqrt{m}. \quad (7)$$

Die Länge des Fahrstrahles wächst also proportional der Wurzel der einfachen Zahlen 1, 2, 3, $\dots m$, wobei x_m natürlich $2r$ nicht überschreiten kann (Fig. 2). (7) ist eigentlich nichts anderes, als das Bragg'sche Gesetz in einer anderen Schreibweise. Die Zeichnung 2 stellt dieses Gesetz graphisch dar. Durch Vergleich mit der Bragg'schen Formel

$$\sin \vartheta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

kann gezeigt werden, daß $m = h^2 + k^2 + l^2$ ist. Das bedeutet nun nichts anderes, als daß die Zahl m einer Debye-Linie der Reihe nach immer gleich ist der Quadratsumme der drei Indizes, falls es sich um

ein primitives Gitter eines kubischen Stoffes handelt. So ist z. B. die Interferenz 511 auch die 27. der Reihe nach, wenn mit monochromatischer Strahlung gearbeitet wird; hierbei sind soviel Interferenzen abzuziehen, als Zahlen bis 27 nicht in Quadratsummen der Indizes zerlegt werden können. Hier sind es 7, 15 und 23, infolgedessen erscheint die Interferenz 511 als die 24. Wäre das Gitter raumzentriert, so würde die Zahl der Interferenzen 13 betragen, im Falle eines flächenzentrierten — jedoch nur 10. Wie ersichtlich, kommt der Zahl m eine besondere Bedeutung zu und deshalb soll sie mit „Ordnungszahl der Interferenz“ bezeichnet werden. Da nun die Zahl der Interferenzen auch von der Wellenlänge abhängig ist, so kann m ganz allgemein aus der Bragg'schen Formel berechnet werden:

$$m_{\max} = \frac{4 a^2}{\lambda^2} . \quad (8)$$

Die maximale Zahl m_{\max} erhält man natürlich, wenn $\vartheta = 90^\circ$ wird; der Bruch ist zu vernachlässigen.

Alle Interferenzen, die eine Debye-Scherrer-Aufnahme liefert, müssen somit auf den Punkten $B, B_1, B_2, B_3, \dots B_m$ liegen; dieses bedeutet jedoch nicht, wie eben erwähnt, daß einem jeden dieser Punkte auch eine reelle Interferenz entsprechen muß.

Die Fig. 1 zeigt, daß der Kreis, der durch B_2 geht, keinen Kreuzpunkt berührt. Da die entsprechende Interferenz die dritte der Reihe nach ist, so gehört ihr der Index 111 und sie wird auf dem Reflexionskreis der ersten Schichtlinie liegen, wenn man sich an Stelle des Pulvers einen Einkristall denkt. 2ϑ müßte nur in 2α mit Hilfe der Formel $\cos 2\alpha = \cos 2\vartheta / \cos \mu$ umgerechnet und der erhaltene Winkel in den Reflexionskreis der ersten Schichtlinie eingetragen werden; zieht man jetzt durch den erhaltenen Punkt einen Kreis vom Anfangspunkte O aus, so muß der Kreis den Punkt 111 (E) des auf die Zeichenfläche projizierten räumlichen reziproken Gitters schneiden. Die Umrechnung der Winkel geschieht aber, wie schon früher gezeigt¹⁾, sehr leicht, indem man eine Senkrechte von B_2 aus auf die ξ -Achse fällt: auf dem Schnittpunkte A_1 mit dem Reflexionskreis der ersten Schichtlinie liegt die betreffende Interferenz. Auch aus der Fig. 1 folgt, daß ihr der Index 111 zukommt. Auf ganz dieselbe Weise verfährt man, wenn die Gitterkonstante so groß ist, daß mehrere Schichtlinien möglich sind, deren Zahl i unter Vernachlässigung des Bruchs aus

$$i = \frac{r}{a_z} . \quad (9)$$

1) Siehe Fußnote S. 167.

berechnet werden kann. Die Ordnungszahl der Interferenz bestimmt ja eigentlich schon, welchen Punkten des reziproken Gitters sie entspricht. So kann z. B. die Interferenz 17 verschiedenartig in einzelne Quadratsummen der Indizes aufgeteilt werden, die folgenden Punkten des räumlichen reziproken Gitters gehören: 410 und 140 liegen auf dem Äquator,

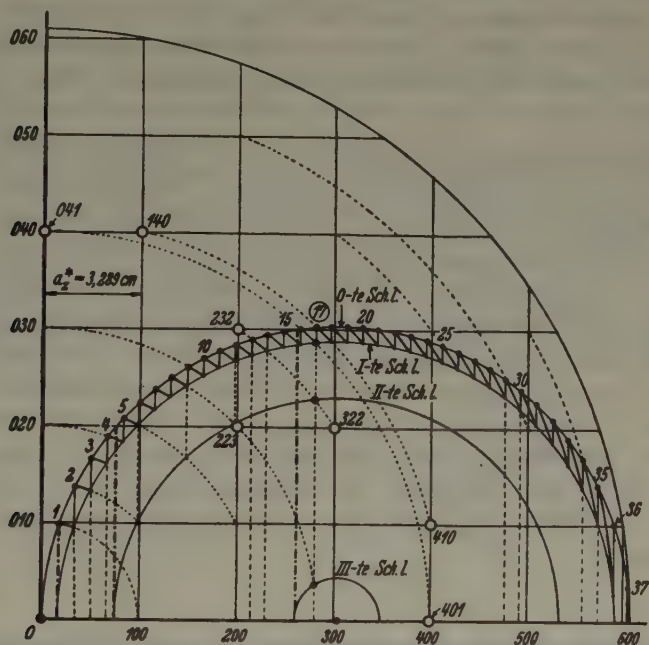


Fig. 2. Graphische Darstellung des Braggschen Gesetzes. Ein kubischer Kristall mit einem primitiven Gitter und einer reziproken Gitterkonstante $a_z^* = 3,289 \text{ cm}$ liefert 3 Schichtlinien. Alle möglichen Interferenzen sind mit den Ordnungszahlen 1, 2, 3, ... 37 bezeichnet. Jeder von diesen Zahlen entsprechen so viele reelle Punkte im reziproken Gitter, wieviel Quadratsummen durch Vertauschung und mögliche Änderung der Indizes aus der Zahl zusammengestellt werden können, wie das am Beispiel der Interferenz 17 zu sehen ist.

401 und 041 auf der Ebene der ersten Schichtlinie, 322 und 232 auf der zweiten Schichtlinie, 223 — auf der dritten, 014 und 104 auf der vierten (wenn eine solche nach (9) möglich ist) usw. Auf der Fig. 2 ist graphisch gezeigt, daß das auch tatsächlich so ist. Zur Feststellung der Punkte des reziproken Gitters, von denen eine Debye-Linie stammt, genügt es also vollständig, die Ordnungszahl der betreffenden Interferenz zu kennen. Hier können dabei keine Unklarheiten vorkommen, denn eine Zahl kann in Quadratsummen nur ganz eindeutig zerlegt werden:

entweder sind alle Indizes gerade, oder ungerade (für eine andere Zahl), oder gemischt (für eine dritte Zahl).

Mit dem beschriebenen Verfahren fällt es jedoch ziemlich schwer, die Ordnungszahl einer jeden Interferenz zu bestimmen; es besteht noch der Nachteil, daß es auf diesem Wege nicht gelingt, die letzten Linien zu indizieren, nämlich diejenigen, die im Falle eines rotierenden Kristalls nicht mehr auf höhere Schichtlinien fallen, im Falle einer Pulveraufnahme auf dem Äquator jedoch als letzte Interferenzen erscheinen, z. B. die Linie 37 der Fig. 2.

Die ganze Konstruktion kann auf die Weise vereinfacht werden, daß man nicht von den Fahrstrahlen $x_1, x_2, x_3 \dots$ ausgeht, sondern von deren Projektionen auf die ξ -Achse. Die Projektion des kürzesten Fahrstrahles wird nach (6) berechnet und einfach auf die ξ -Achse in der ganzen Länge von $2r$ aufgetragen. Von den erhaltenen Punkten werden dann Senkrechte zur Achse gezogen, bis jene den Äquatorreflexionskreis schneiden. Alle Interferenzen, die mit monochromatischer Strahlung und einem kubischen Kristall erhalten worden sind, müssen dann unbedingt auf den erwähnten Schnittpunkten oder in deren nächster Nachbarschaft liegen. Ein jeder Schnittpunkt zeigt aber die Ordnungszahl der Interferenz an. Es bleibt also nur übrig, die einzelnen Zahlen in die Quadratsummen der Indizes aufzuteilen, um zum räumlichen reziproken Gitter zu gelangen.

Die Konstruktion des reziproken Gitters aus einer Pulveraufnahme.

Zur Veranschaulichung der Verwendung des entwickelten Verfahrens, sei hier gezeigt, wie man eine Pulveraufnahme des Aluminiums schnell indizieren und das reziproke Gitter zeichnen kann, zunächst bei bekannter Gitterkonstante ($a = 4,041 \text{ \AA}$, Radius der Reflexionskugel $r = 10 \text{ cm}$; Cu-Strahlung). Man findet zuerst die reziproke Gitterkonstante

$$a_z^* = \frac{1,537 \cdot 10}{4,041} = 3,80 \text{ cm}^{-1}.$$

Dann wird die Projektion p des Fahrstrahles x_1 auf die ξ -Achse nach (6) berechnet:

$$p = \frac{(3,80)^2}{20} = 0,7225 \text{ cm}.$$

1) Siehe Fußnote S. 167.

Zum genaueren Entwurf des Diagramms kann auch die Ordnungszahl der letzten Interferenz bzw. die Zahl der möglichen Interferenzen nach (7) unter Vernachlässigung des Bruchs berechnet werden:

$$m_{\max} = \frac{(x_m)^2}{(a_z)^2} = \frac{400}{(3,80)^2} = 27.$$

Die Zahl der Interferenzen beträgt somit 27 (von denen drei, wie schon gesagt, unmöglich sind); die letzte Interferenz mit der Ordnungszahl 27 ist 511. Jetzt wird das Stück $0,7225 \cdot 27 = 19,5$ cm von 0 beginnend auf die ξ -Achse (Durchmesser der Reflexionskugel $r = 10$ cm) aufgetragen, wie das Fig. 3 zeigt, nach geometrischen Verfahren in 27 gleiche Teile geteilt und von jedem erhaltenen Punkt eine Senkrechte von der Achse gezogen, bis jene den Reflexionskreis schneidet. Dann werden in den Kreis wie üblich die zu indizierenden Interferenzen (die 2ϑ -Winkel) nach Aussonderung der β -Linien eingetragen. Im Falle des Aluminiums wären es: 38,46, 44,75, 65,13, 78,41, 82,51, 99,1, 112,0, 116,5, 137,5 und 162,4°. Aus

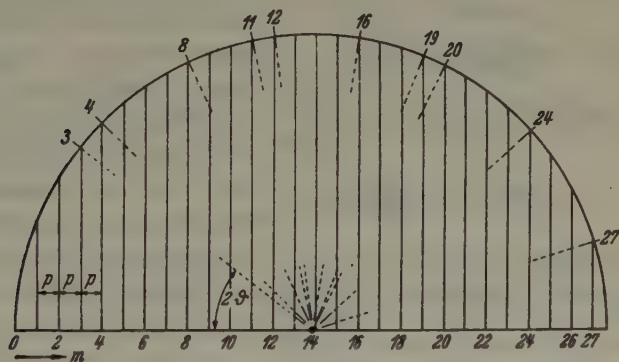


Fig. 3. Graphische Indizierung von Pulverdiagrammen kubischer Stoffe (hier Al).

der Fig. 3 ist zu sehen, daß diese Winkel auf die Ordnungszahlen 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24 und 27 fallen; es sind das auch die Quadratsummen der Indizes der betreffenden Interferenzen. Diese Methode erlaubt somit auch die letzten Interferenzen schnell, bequem und sicher zu indizieren, worin der Vorzug der Methode, gegenüber anderen (z. B. der der Hullschen Kurven) besteht.

Sind einmal die Indizes bekannt, so besteht nach dem schon Gesagten keine Schwierigkeit, das reziproke Gitter zu konstruieren. Zuerst ermittelt man die Zahl der Schichtlinien i und die der reziproken Punkte

auf den Koordinaten (a_z^* ist bekannt). Beide Größen können unter Vernachlässigung des Bruchs aus den Formeln (9) und

$$n = \frac{2r}{a_z^*} \quad (10)$$

berechnet werden. Für das hier besprochene Beispiel findet man $i = 2$ und $n = 5$. Jetzt werden 3,80 cm fünfmal auf beiden Koordinaten aufgetragen und durch die erhaltenen Punkte Parallelen zu jenen gezogen, wie das in der Fig. 4 dargestellt ist. Durch Kombination der aus Fig. 3 erhaltenen Indizes kommt man dann zu verschiedenen, ganz bestimmten reziproken Punkten (unter der Voraussetzung, daß mit Cu-Strahlung nur zwei Schicht-

linien möglich sind), die in die Zeichnung, wie in Fig. 4 gezeigt, eingetragen werden.

Dasselbe Verfahren kann auch bei unbekannter Gitterkonstante zur Indizierung von Pulveraufnahmen kubischer Stoffe und zur Konstruktion reziproker Gitter verwandt werden. Zu diesem Zweck werden zuerst die 2 ϑ -Winkel (nach Möglichkeit ohne Berücksichtigung der β -Linien) in den Reflexionskreis eingetragen und Senkrechte auf die ξ -Achse gefällt. Dann wird der kürzeste Abstand zwischen zwei Vertikalen aufgesucht: es ist das die Größe p (auf der Fig. 3 ist das der Abstand zwischen 3 und 4, 11 und 12 oder 19 und 20). Alle übrigen Abstände zwischen den Vertikalen müssen sich jetzt

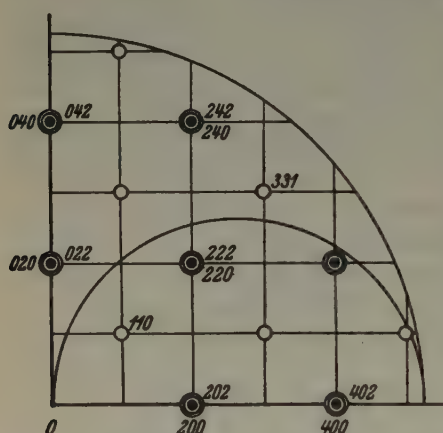


Fig. 4. Das reziproke Gitter des Aluminiums. ● = auf dem Äquator, ○ = auf der I. Schichtebene, ⊙ = auf der II. Schichtebene. Der eingezeichnete Reflexionskreis begrenzt das Gitter im Schnitte senkrecht zur Zeichenfläche, denn das räumliche reziproke Gitter stellt ja ein Thoroid dar (nach Bernal).

als einfache Vielfache von p darstellen lassen. Ist somit die letzte Größe bekannt, so kann nach (3) die reziproke, oder nach (11) die direkte Konstante berechnet werden:

$$a = \lambda \sqrt{\frac{r}{2p}}. \quad (11)$$

Geht man zu einer anderen Strahlung über, so ändert sich natürlich r ¹⁾.

1) Siehe Fußnote S. 167.

Die Konstruktion liefert zugleich die Ordnungszahlen der Interferenzen, sobald die Abschnitte p von 0 beginnend (Fig. 3), fortlaufend numeriert sind. Damit sind natürlich auch die Quadratsummen und Indizes der Interferenzen bekannt. Bei großer Gitterkonstante ist die Indizierung erschwert, weil p klein ausfällt.

Die rechnerische Lösung der Aufgabe.

Erscheint die graphische Indizierung aus irgendwelchen Gründen als unbequem, so kann diese auch auf rechnerischem Wege vorgenommen werden. Aus Fig. 1 ist deutlich zu sehen, daß

$$\frac{r-p}{r} = \cos 2\vartheta_1; \quad \frac{r-2p}{r} = \cos 2\vartheta_2 \dots \frac{r-mp}{r} = \cos 2\vartheta_m. \quad (12)$$

Die Länge der Projektion des kürzesten Fahrstrahles auf die ξ -Achse — die Größe p — kann somit aus den Winkeln $2\vartheta_m$ und $2\vartheta_{m+1}$ zweier Linien, die nebeneinander liegen und in den Ordnungszahlen sich vermutlich nur um eins unterscheiden, nach (13) berechnet werden:

$$p = r (\cos 2\vartheta_m - \cos 2\vartheta_{m+1}). \quad (13)$$

Ist p ungefähr bekannt, so kann es aus den 2ϑ -Winkeln der ersten Interferenzen genauer berechnet werden:

$$p = \frac{r}{m} (1 - \cos 2\vartheta_m), \quad (14)$$

m ist hier nur eine kleine Zahl und kann durch Versuchen leicht ermittelt werden. Weiter findet man die Ordnungszahl einer jeden Interferenz und folglich auch die Indizes aus Formel (12):

$$m = \frac{r(1 - \cos 2\vartheta_m)}{p}. \quad (15)$$

Zuletzt ist es möglich, auch ohne jede Indizierung, die Gitterkonstante a aus (8) oder aus den 2ϑ -Winkeln zweier nebeneinander stehender Linien ungefähr zu berechnen:

$$a = \lambda \sqrt{\frac{r}{2p}} \quad \text{oder} \quad a = \lambda \sqrt{\frac{1}{2(\cos 2\vartheta_m - \cos 2\vartheta_{m+1})}} \quad (16)$$

Das ist etwa dasselbe, wie die Berechnung von I aus dem Schichtlinienabstand im Falle einer Drehkristallaufnahme. Als Beispiel soll hier die Auswertung einer Al -Pulveraufnahme auf rein rechnerischem Wege gezeigt werden.

Es wird zuerst die Größe p aus mehreren nebeneinanderstehenden α -Linien nach (13) festgestellt:

$2\vartheta_m$	$2\vartheta_{m+1}$	p
38,46	44,75	0,73
78,41	82,51	0,70
112,0	116,5	0,71
Mittelwert		0,71

Jetzt kann p aus der ersten Interferenz ($2\vartheta = 38,46^\circ$) nach (14) genauer berechnet werden:

$$mp = 10 (1 - \cos 38,46^\circ) = 2,163.$$

Da nun p etwa 0,71 cm groß ist, so folgt sofort, daß m für diese Interferenz gleich 3 wird (Index 111), und der genauere Wert für p sich zu 0,721 cm ergibt. Nun können nach (15) die Ordnungszahlen aller Interferenzen, resp. die Quadratsummen der Indizes berechnet werden. Wie weit man dabei, genaue Vermessung der Filme vorausgesetzt, zu ganzzahligen Ergebnissen gelangt, zeigt die folgende Tabelle:

Berechnung von m (Quadratsummen des Indizes) der Interferenzen einer Al -Pulveraufnahme; $p = 0,721$ cm.

2ϑ in°	m	hkl
38,46	3,010	111
44,75	4,019	200
65,13	8,037	220
78,41	11,09	311
82,51	12,05	222
99,1	16,06	400
112,0	19,07	331
116,5	19,95	420
137,5	24,08	422
162,4	27,09	511

Damit ist auch die Indizierung des Filmes abgeschlossen und das reziproke Gitter kann nach dem schon Gesagten ohne weiteres konstruiert werden.

Zusammenfassung.

Eine Methode wird beschrieben, nach der man aus Pulveraufnahmen kubischer Stoffe das räumliche reziproke Gitter konstruieren kann: Es wird zuerst nach einem bequemen graphischen Verfahren der Film indi-

ziert; man erreicht das, indem man die Winkel 2ϑ in den Reflexionskreis einträgt, die Größe p ermittelt und dann die Ordnungszahl einer jeden Interferenz, die gleichzeitig auch die Quadratsumme der Indizes darstellt, bestimmt. Sind die Interferenzen indiziert, so kann mit Hilfe von a_z^* und der Zahl i der reziproken Ebenen ohne Schwierigkeiten das räumliche reziproke Gitter konstruiert werden, denn einer jeden Debye-Linie entsprechen so viele Punkte im reziproken Gitter, wieviel Kombinationen aus den Quadraten dreier Zahlen, die zusammen die Ordnungszahl der Interferenz liefern, zusammengestellt werden können. Die Zahl der Kombinationen wird durch i begrenzt.

Die Indizierung kann auch auf rechnerischem Wege erfolgen. Zu diesem Zweck sind in der Arbeit die nötigen Formeln angegeben, mit deren Hilfe man aus zwei nebeneinanderstehenden Interferenzen die Größe p und dann die Ordnungszahlen der Interferenzen berechnen kann. Zuletzt wird eine Formel abgeleitet, die erlaubt, ohne den Film zu indizieren, die ungefähre Größe der Gitterkonstante festzustellen.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Eingegangen am 9. Oktober 1941.

On the Crystal Structure of Arppe's Bismuth Oxychloride, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{81}\text{Cl}_{10}$, and the Isomorphous Oxybromide ("Step-Lattice Oxyhalides").

By Lars Gunnar Sillén and Maja Edstrand, Stockholm.

On the 9th of October, 1844, Adolf Edvard Arppe publicly defended his inaugural dissertation "De chloreto bismutico" at the University of Helsingfors, Finland (1, shortly abstracted in 2). In this paper he described how, if BiOCl was heated, BiCl_3 evaporated and a well-defined substance remained, called by Arppe "bismutum chloretum superbasicum". This substance was yellow at higher temperatures but became nearly colourless on cooling. Arppe's analyses (Table III) indicated that the composition was close to $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{Cl}_3$.

Arppe's discovery was later disregarded. For example, Gmelins Handbuch (3) suggests that there are no other oxychlorides of bismuth than BiOCl , and that Arppe had studied what was only a mixture.

During a research on the compounds BiOX , one of us observed (9) that when BiOCl or BiOBr are heated above 600°C , and BiOI above 450°C , in porcelain crucibles in the open air, they are totally transformed into new, well-defined phases. The oxychloride is obviously identical with Arppe's compound (cf analyses, Tab. III), and the oxybromide proved to be isomorphous with it. Both form flat needles, often cruciform-twinned. At room temperature, they are pale yellow, on heating the colour deepens.

Because of the simplicity of their powder photographs — a simplicity which later on proved to be delusive — we ventured on an X-ray investigation of these two "Arppe compounds". In fact, they proved to be so complicated that we have not been able to compute the exact atomic positions; however, the "ideal structure" described below is probably not far from the real structure. The new bismuth oxyiodide was not further investigated: it forms thin plates and seems to have an altogether different structure.

Preparations of the Arppe compounds, obtained as described, were pure (according to powder photographs) and thus suited for analyses, but generally contained only small crystals, which were moreover mostly twinned. Single crystals large enough for X-ray work were obtained by keeping

a mixture ($1 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 1 \text{ BiOCl}(\text{BiOBr})$) for a few hours at $800\text{--}900^\circ\text{C}$ in a sealed quartz tube. The product consisted of needles of the Arppe compound and fine grains of eulytine, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (body-centered cubic, $a = 10.27 \text{ \AA}$, 5).

Unit cell and space group.

Single crystals of the oxychloride and oxybromide were picked out and set, and rotation and Weissenberg photographs taken around the

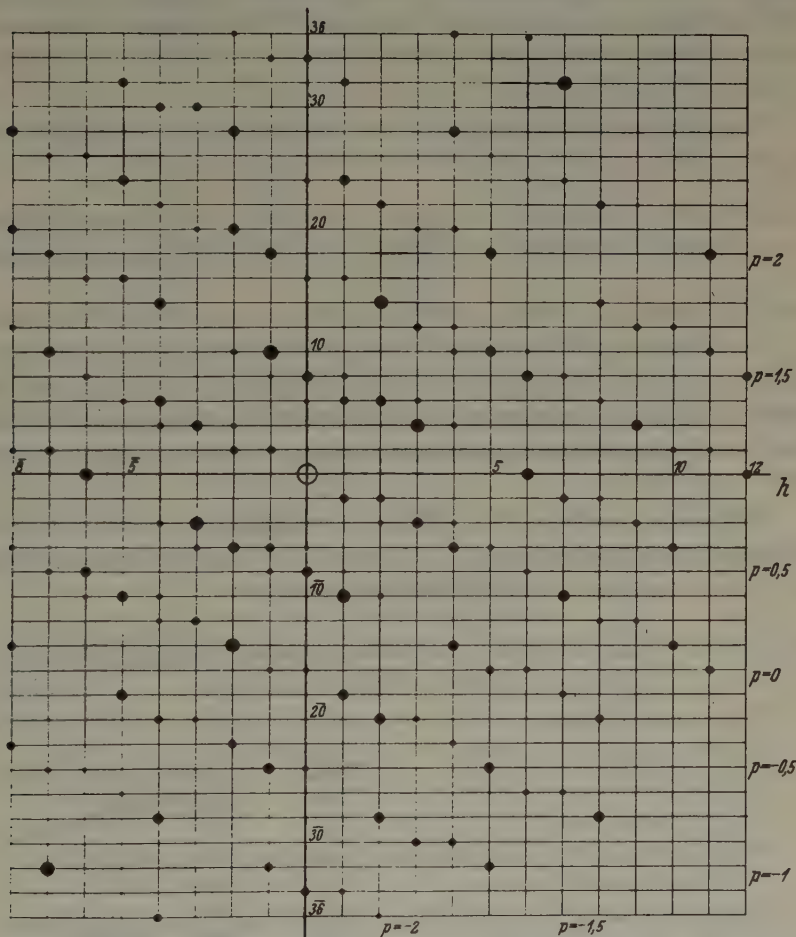


Fig. 1. Reciprocal lattice layer $h0l$ of Arppe's bismuth oxychloride, for simplicity with right angles. The strength of a reflection is roughly indicated by the magnitude of the corresponding circle. The parameter p is introduced in the section "Structure factors for the idealized structures".

needle axis. The compounds proved to be monoclinic; the b -axis coincides with the needle axis and is close to 4.0 Å in both compounds.

On a superficial glance, the Weissenberg $h0l$ photographs looked very simple, containing only a few zone lines with a spacing corresponding to an axis length of about 3.9 Å. On closer inspection, this simplicity proved to be delusive, as the unit cells are in fact rather large: $a \approx 10$ Å, $c \approx 30$ Å, $\beta \approx 90^\circ$. However, all strong reflections fall within a few rather narrow "strips" in the reciprocal lattice, thus giving the illusion of zone lines (Fig. 1). The rest are absent or very weak. This remarkable behaviour, which was also observed with the $h1l$ reflections, could later be explained from the crystal structure.

From the powder photographs, the cell dimensions were determined to be:

$$\begin{array}{llll} a = 9.99_5 & b = 3.969 & c = 29.44 & \beta = 88^\circ.77 \text{ for the oxychloride} \\ a = 10.13 & b = 4.008 & c = 29.97 & \beta = 90^\circ.15 \text{ for the oxybromide} \end{array}$$

with an accuracy of about $\pm 0.05\%$ for the axes, $\pm 0^\circ.05$ for the angles.

In Tables I and II sections of the powder photographs of the compounds are given. In order to save space, only the innermost lines are listed; in addition a section of the outer reflections with the oxybromide shows the general good agreement between calculated and observed $\sin^2\theta$.

Reflections with $(k+l)$ odd are systematically absent, which is characteristic of space-groups C_{2h}^3 , C_2^3 , and C_s^3 . In these space-groups there are only 8- (in C_{2h}^3), 4-, and 2-fold point positions.

Table I. Section of powder photographs of Arppe's bismuth oxychloride. $CrK\alpha$ radiation.

h	k	l	$\sin^2\theta$ calc.	$\sin^2\theta$ obs.	I obs.	h	k	l	$\sin^2\theta$ calc.	$\sin^2\theta$ obs.	I obs.
$\bar{2}$	0	4	.0779	.0779	v w	1	1	7	.1686	.1686	m
0	0	8	.0965	.0967	w	3	0	6	.1686		
2	0	6	.1043	.1044	w	$\bar{2}$	0	10	.2069	.2069	v v w
1	0	8	.1081	.1076	v w	$\bar{3}$	1	3	.2160	.2159	v w
$\bar{1}$	0	8	.1111	.1108	v v w	4	0	4	.2303	.2303	v w
$\bar{2}$	1	1	.1372	(.1370	w)	$\bar{4}$	0	4	.2365	.2365	v w
3	0	4	.1395	.1392	m	$\bar{4}$	0	6	.2682	.2686	st
$\bar{3}$	0	4	.1441	.1439	m	4	1	3	.3035	.3037	m
$\bar{2}$	1	3	.1500	.1498	m	$\bar{2}$	1	11	.3220	.3219	m
$\bar{1}$	0	10	.1658	.1654	m	0	2	0	.3319	.3319	m—

Table II. Sections of powder photographs of Arppe's bismuth oxybromide. $CrK\alpha$ radiation.

			$\sin^2 \theta$	I					$\sin^2 \theta$	I	
h	k	l	calc.	obs.	obs.	h	k	l	calc.	obs.	obs.
0	0	8	.0931	.0927	v w	4	0	4	.2264	.2268	v w
0	1	3	.0944	.0947	w-	4	0	4	.2272		
1	1	1	.0955			4	0	6	.2554		
2	0	6	.1036	.1035	v w	4	0	6	.2564	.2555	st
3	0	4	.1375	.1378	st					
3	0	4	.1381			4	2	14	.8128	.8123	w
2	0	8	.1436	.1456	st	1	3	7	.8164	.8164	w
2	1	3	.1452			8	0	2	.8195	.8192	v w
0	0	10	.1455	.1582	m	7	1	9	.8211	.8215	w
1	0	10	.1580			6	0	16	.8282	.8283	v w
1	1	7	.1656	.1655	m	3	1	21	.8361	.8362	w
2	0	10	.1959	.1963	v w	0	0	24	.8381	.8390	m
3	0	8	.2071	.2088	v w	3	1	21	.8389		
3	0	8	.2081			1	0	24	.8513	.8514	v w
3	1	3	.2087								
0	0	12	.2095								

Analyses. Formula.

Our analyses and density determinations are given in Table III. They do not agree with any formula giving an even number per unit cell of all

Table III. Analyses and density of Arppe compounds.

	Density	Loss on ignition, %	Halogen, %	Bismuth, %
Calc. for $Bi_{24}^{1/3}O_{32}Cl_{10}$ ("1")	8.51	27.75	5.90	85.6
" for $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ ("2")	8.30	27.4	6.05	85.5
Observed	$8.20 \pm .05$	$28.6 \pm .2$	$6.06 \pm .2$	86 ± 1.5
Arppe 1844		25.5	6.02	86.2
Calc. for $Bi_{24}^{1/3}O_{32}Br_{10}$	8.78	33.7	12.34	79.6
" for $Bi_{24}O_{31}Br_{10}$	8.57	33.2	12.62	79.4
Observed	$8.50 \pm .05$	$31.7 \pm .7$	$12.6 \pm .3$	79.8 ± 1.0

The given uncertainties refer to accidental, not to systematical errors.

atomic species, such as $Bi_{26}O_{34}X_{10}$ or $Bi_{24}O_{32}X_8$. As the said space-groups permit only an even number of atomic positions, there must then be at least one point position that is only partially occupied by atoms.

It seemed rather certain that the cell contains ten halogen atoms, as these are large and not easily removed from a lattice. A priori we could

neither exclude the possibility of oxygen vacancies, nor that of metal vacancies, as both types of lattice defects are known to occur. However, we thought it probable that only one atomic species shows lattice defects. Only two formulae could then be considered, namely 1) $Bi_{24\frac{1}{2}}O_{32}X_{10}$, with metal vacancies, and 2) $Bi_{24}O_{31}X_{10}$, with oxygen vacancies. As will be seen, each corresponds to a rather plausible crystal structure. We have rejected the possibility that some bismuth atoms have a valency other than three, as this should imply a deep colour and strong oxidizing or reducing properties, neither of which was observed.

The most reliable of the measured figures are the halogen analyses and the densities. These are rather in favour of alternative 2), $Bi_{24}O_{31}X_{10}$, but the differences are so small that the decision cannot be claimed to be absolutely certain. It will be shown below that the X -ray data also support formula 2).

Bismuth was determined both as sulphide and as oxychinolate, in the latter case by the aid of an empirical factor. The analyses spread somewhat; however, a greater accuracy was scarcely needed.

Halogen. A sample was dissolved in HNO_3 and AgX precipitated with $AgNO_3$ washed, dried, and weighed. We also tried to extract the halogen with hot concentrated KOH in a platinum dish, a method which has given excellent results with mixed bismuth oxyhalides (7). However, the extraction of halogen from the Arppe compounds proved to be very slow: it was not complete till after several hours.

Loss on ignition. Arppe remarked that on heating $BiOCl$ in the air, the $BiCl_3$ vapours were oxidized to $BiOCl$, which precipitates on the crucible wall ("sublimation of $BiOCl$ ", described by Herz, 4), thus making the loss on ignition less than calculated. We could confirm this result: a sample of $BiOCl$ and one of $BiOBr$ on heating in the air decreased in weight by only 16.9%, and 22.2%, respectively.

In order to avoid this source of error we measured the loss in weight when $BiOX$ in a porcelain boat was heated in an electric furnace to $720^\circ C$ in a current of dry nitrogen gas. Even these measurements are not exact, as the porcelain surface was slightly attacked during the experiment, probably by formation of eulytine, or of $SiBi_{12}O_{20}$ and the corresponding aluminium compound (8, p. 37; 6). Dependent on whether only BiX_3 , or also some AlX_3 , evaporates during the reaction with the porcelain, too high or too low ignition losses may be obtained.

Density. A sample was weighed in a small glass bulb, first in air and then in benzene. Air bubbles were driven out by evaporation. Correction was made for the thermal expansion of benzene.

Arppe's analyses have been recalculated using modern atomic weights.

Possible crystal structures.

Because the b axis in both compounds is as short as about 4.0 \AA , several point positions in C_{2h}^3 can be excluded. (C_s^3 and C_2^3 are primarily

not considered). If namely two like atoms A in a unit cell were to occupy points with the same x and z coordinates but different y coordinates (such

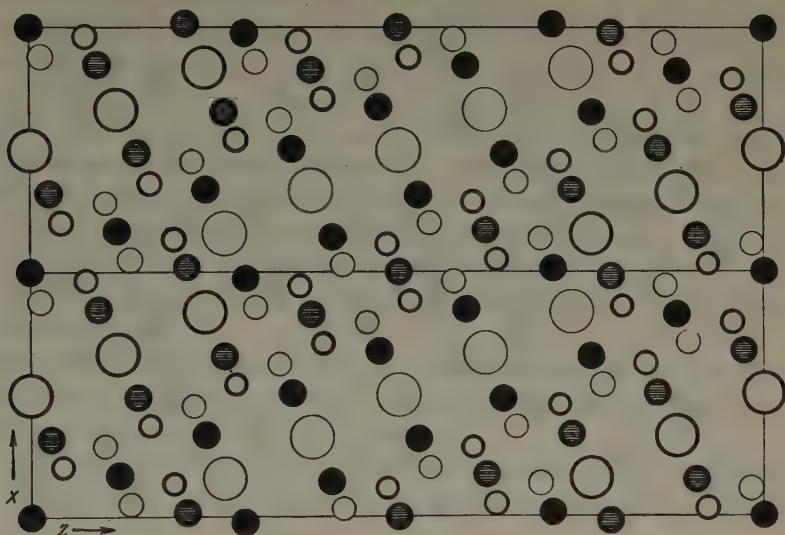


Fig. 2. Ideal structure 1) of Arppe compounds, projected on xz -plane.

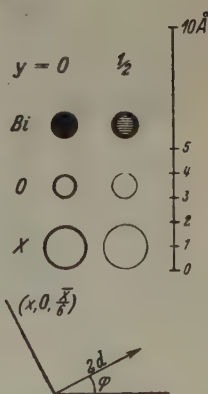
as $\pm y$), there would be distances A—A equal to or less than $\frac{b}{2} = 2.0 \text{ \AA}$. Now, the distances between like atoms can scarcely fall much below the ionic diameters: O—O 2.7 \AA , Cl—Cl 3.6 \AA , Br—Br 3.9 \AA . For Bi^{3+} , the ionic diameter is about 2.0 \AA , but in all structures known to us the electrostatic repulsion between two bismuth ions prevents them coming much closer than 3.9 \AA .

By this argument the point positions 4 (e), 4 (f), 4 (g), 4 (h), and 8 (j) may be excluded. There remain (with x - and z -axes exchanged in the description of the International Tables):

$$C_{2h}^3 (0\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) +$$

2 (a): 000 , 2 (b): $00\ \frac{1}{2}$, 2 (c): $\frac{1}{2}\ 00$, 2 (d): $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$, 4 (i): $x\ 0\ z$, $x\ 0\ \bar{z}$
 Thus there are atoms only at the heights $y = 0$ and $y = \frac{1}{2}$.

The "strips" in the reciprocal lattice, along which the spots are enhanced, are the reciprocal lattice transform of a plane rectangular sheet of



atoms — a cross grating — with edges about $3.9 \times 4.0 (=b)$ Å. It thus seems very probable that in the Arppe compounds the bismuth atoms,

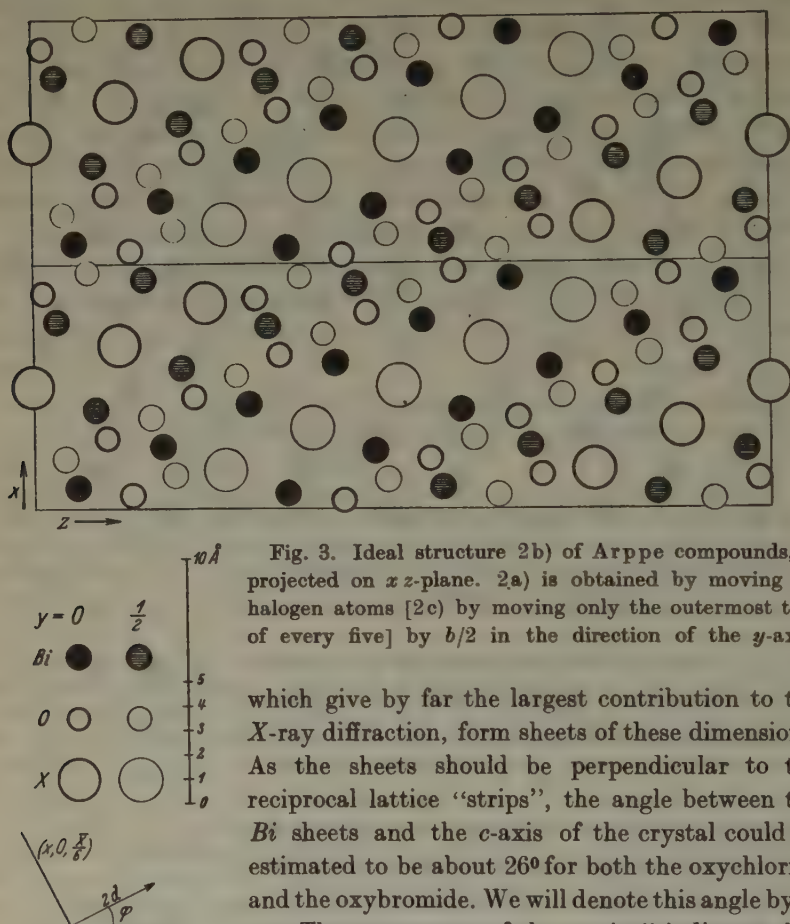


Fig. 3. Ideal structure 2b) of Arppe compounds, projected on xz -plane. 2a) is obtained by moving all halogen atoms [2c) by moving only the outermost two of every five] by $b/2$ in the direction of the y -axis.

which give by far the largest contribution to the X-ray diffraction, form sheets of these dimensions. As the sheets should be perpendicular to the reciprocal lattice "strips", the angle between the *Bi* sheets and the c -axis of the crystal could be estimated to be about 26° for both the oxychloride and the oxybromide. We will denote this angle by φ .

The narrowness of the "strips" indicates that the *Bi* sheets must be rather extended in the xz plane. By trial, only two plausible arrangements of *Bi* sheets with the given inner spacings and orientation were found, both with a 2-fold axis in the centre of each *Bi* sheet:

1) If there are *Bi* atoms on the 2-fold axes, 26 *Bi* positions can be admitted per unit cell (Fig. 2). This would correspond to the formula $Bi_{24}O_{32}X_{10}$, with $1\frac{1}{3}$ empty *Bi* point per unit cell.

2) With no *Bi* atoms on the 2-fold axes, 24 *Bi* atoms per unit cell can be admitted (Fig. 3). This corresponds to $Bi_{24}O_{31}X_{10}$, with one empty oxygen point per cell.

From Figs. 2 and 3 it is seen that with both alternatives the Bi atoms will form double layers of the same type as have previously been found in the compounds BiOX and in a large number of mixed bismuth oxyhalides (8). It seems extremely probable that in the Arppe compounds the oxygens occupy similar positions as in these other oxyhalides. In such positions 32 oxygen points are allowed in both 1) and 2).

The ten halogen atoms must be placed in one 2-fold and two 4-fold point positions. With Bi arrangement 1), the chlorines can hardly occupy positions far from those given in Fig. 2, with coordination $X\text{-}4\text{Bi}$, as they would otherwise come too close to the bismuth atoms. With 2), there are different possibilities, the extremes being

2a) all halogens in the same plane as the surrounding bismuth atoms, coordination $X\text{-}4\text{Bi}$,

2b) all halogens in planes between the surrounding bismuth atoms, coordination $X\text{-}8\text{Bi}$. [2b) is pictured in Fig. 3, 2a) is obtained by moving all halogen atoms by $b/2$ in the y direction.]

It is remarkable that the arrangement of the metal ions on both sides of a halogen layer is very similar to that in the so-called X_1 -compounds

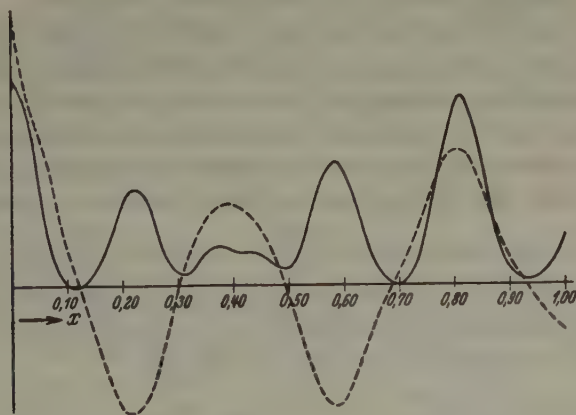


Fig. 4. Patterson-Harker cut $P(x, p, z/6)$ for Arppe's bismuth oxychloride. Full line: contribution from "strip" $p \approx 0$ (similar contributions from strips with $p \approx n$), dotted line: contribution from strip $p \approx 0.5$ (similar contributions from strips $p \approx n + 0.5$).

$\text{Me}_2\text{O}_2\text{X}$ (7), in which there are two quadratic layers of metal ions (edge about 3.9 Å), one exactly above the other, at a perpendicular distance of about 3.9 Å from it. Both in the X_1 compounds and in the Arppe oxyhalides the interatomic distances would much better fit in with the usual

"ionic radii", if every halogen X were at equal distances from only four Me , as in 1) or 2a). However, in the X_1 compounds it can be proved from X-ray data that every halogen lies between 8 Me , just as in 2b). We shall see below that in the Arppe compounds also, the X-ray data favour the coordination $X-8Me$ (2b).

It should be admitted that we did not arrive at the structure propositions as directly as described above. At first we made the assumption that there are rows of metal atoms parallel with the enhancement "strips", which happen to be nearly parallel with the lattice line $(x, 0, -\frac{x}{6})$. We calculated two cuts in the Patterson function $P(xyz)$. $P(xpp)$ showed maxima close to $1/6, 1/3, 1/2, 2/3$ and $5/6$, from which we concluded that either the metal x coordinates are close to $0, 1/6, 2/6 \dots$ or close to $1/12, 3/12, 5/12 \dots$.

$P(x, p, -\frac{x}{6}) = \sum I(h\ 0\ l) \cos 2\pi(h - \frac{l}{6})x$ (Fig. 4) showed maxima at $x \approx 0.38$ and 0.81 . By trial we found only a few plausible combinations of metal positions that could explain these maxima, and these arrangements could by slight displacements be transformed into one of the structures 1) or 2). Both structures are seen to give interatomic distances close to the cut $P(x, p, -\frac{x}{6})$, which well explain the maxima there. Especially the large maximum at $x \approx 0.81$ corresponds to a large number of $Bi-Bi$ distances.

Structure factors for the idealized structures.

Simple expressions for the structure factors are obtained by assuming that the bismuth (and halogen) sheets are perfectly plane, and that the distance between neighbouring Bi atoms in the xz plane is a constant, say $2d$. There will then be only two parameters in each structure: d and φ , the angle between the c axis and the sheets. As parameters to be determined one could also choose x_0 and z_0 , which define the vector d

$$d = x_0 a + z_0 c \quad x_0 = \frac{d \sin \varphi}{a \sin \beta} \quad z_0 = \frac{d \sin(\beta - \varphi)}{c \sin \beta}.$$

We can describe the ideal coordinates simply by multiples of the vector d . For instance, $3d$ would mean the point $(3x_0, 0, 3z_0)$. The atomic positions in the three possible ideal structures will then be:

$$C_{2h}^3 - A\ 2/m\ (000, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) +$$

$$1) \ 24_{\frac{2}{3}}^{2/3} Bi \text{ in } \begin{cases} 2(a) & 000 \\ 6.4(i) & 2d, 4d, 6d, 8d, 10d, 12d \end{cases}$$

$$32 O \text{ in } 8.4(i) \quad (\frac{1}{2}0\ \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}d, +\frac{9}{2}d, +\frac{5}{2}d, +\frac{1}{2}d, \\ -\frac{3}{2}d, -\frac{7}{2}d, -\frac{11}{2}d, -\frac{15}{2}d$$

$$10 X \text{ in } \begin{cases} 2(c) & \frac{1}{2}00 \\ 2.4(i) & (\frac{1}{2}00) + 2d, +4d \end{cases}$$

$$2) \ 24 Bi \text{ in } 6.4(i) \quad d, 3d, 5d, 7d, 9d, 11d$$

$$32 O \text{ in } 8.4(i) \quad (\frac{1}{2}0\ \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}d, +\frac{1}{2}d, +\frac{7}{2}d, +\frac{3}{2}d, \\ -\frac{1}{2}d, -\frac{5}{2}d, -\frac{9}{2}d, -\frac{13}{2}d$$

$$\begin{aligned} \text{a) } 10 X \text{ in } & \begin{cases} 2(d) & \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \\ 2.4(i) & (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}) + 2d, + 4d \end{cases} \\ \text{b) } 10 X \text{ in } & \begin{cases} 2(c) & \frac{1}{2} 0 0 \\ 2.4(i) & (\frac{1}{2} 0 0) + 2d, + 4d \end{cases} \end{aligned}$$

The terms in the structure factor, $F = F_{Bi} + F_O + F_X$ can be written as functions of the parameter $p = h x_0 + l z_0$:

$$\begin{aligned} 1) F_{Bi}/4f_{Bi} &= \frac{1}{2} + \cos 4\pi p + \cos 8\pi p + \cos 12\pi p + \cos 16\pi p \\ &\quad + \cos 20\pi p + \frac{2}{3} \cos 24\pi p \\ &= \frac{1}{2} + 2 \cos 6\pi p \cos 14\pi p (1 + 2 \cos 4\pi p) - \frac{1}{3} \cos 24\pi p \\ F_O/4f_O &= 8 \cos(\pi(h + \frac{l}{2}) - \pi p) \cos 2\pi p \cos 4\pi p \cos 8\pi p \\ F_X/4f_X &= \cos \pi h (\frac{1}{2} + 2 \cos 2\pi p \cos 6\pi p) \\ 2) F_{Bi}/4f_{Bi} &= \cos 2\pi p + \cos 6\pi p + \cos 10\pi p + \cos 14\pi p \\ &\quad + \cos 18\pi p + \cos 22\pi p \\ &= 2 \cos 6\pi p \cos 12\pi p (1 + 2 \cos 4\pi p) \\ F_O/4f_O &= 8 \cos(\pi p + \pi(h + \frac{l}{2})) \cos 2\pi p \cos 4\pi p \cos 8\pi p \\ 2a) F_X/4f_X &= \cos \pi(h + l) (\frac{1}{2} + 2 \cos 2\pi p \cos 6\pi p) \\ 2b) F_X/4f_X &= \cos \pi h (\frac{1}{2} + 2 \cos 2\pi p \cos 6\pi p) \end{aligned}$$

We need only calculate the following four functions of p between $p = 0$ and $p = 0.25$ (Fig. 5a and b)

$$\begin{aligned} A' &= \frac{1}{2} + 2 \cos 6\pi p \cos 14\pi p (1 + 2 \cos 4\pi p) - \frac{1}{3} \cos 24\pi p \\ A &= 2 \cos 6\pi p \cos 12\pi p (1 + 2 \cos 4\pi p) \\ B &= (f_X/f_{Bi}) (\frac{1}{2} + 2 \cos 2\pi p \cos 6\pi p) \\ C &= (f_O/f_{Bi}) \cdot 8 \cos \pi p \cos 2\pi p \cos 4\pi p \cos 8\pi p \end{aligned}$$

from which the expression $(F/4f_{Bi})$ can be composed in the way shown in Table IV. These functions can be used for every value of p by mirroring at $p = 0, 0.25, 0.50$ etc. Thus for calculating the structure factors with 1), we need only the two curves $A' + B$ and $A' - B$ between 0 and 0.25, with the branches $A' + B \pm C$ and $A' - B \pm C$ drawn for $p = 0 - 0.06$ (for $p > 0.06$, the correction term C is negligible) and for 2a) and 2b) the curves $A + B$ and $A - B$ with corresponding branches $\pm C$.

We have assumed above that in 1) only metal positions in $12d$ are vacant, which seems plausible, as they are really very exposed. Further we have neglected the deficiency ($1/32$) in oxygen in 2).

For the ratios of scattering factors we have chosen the average values, according to the "International Tables", in the relevant range of $(\sin \theta/\lambda)$: $f_{Cl}/f_{Bi} = 0.155$, $f_{Br}/f_{Bi} = 0.37$, and $f_O/f_{Bi} = 0.05$. The actual deviations from these values are negligible as anyhow the anion contributions to F are small against the dominating F_{Bi} .

In Table IV, the sign has been reversed for alternative 2) in the range $p = 0.25$ — 0.75 so as to make A always positive. — The period of F_0 is $\Delta p = 2$. Thus the sign of C can be taken from Table IV for $p = 0, 2, 4 \dots$ and $\frac{1}{2}, \frac{5}{2}, \frac{9}{2} \dots$, whereas for $p = 1, 3 \dots$ and $\frac{3}{2}, \frac{7}{2} \dots$ the sign of C in Table IV should be reversed.

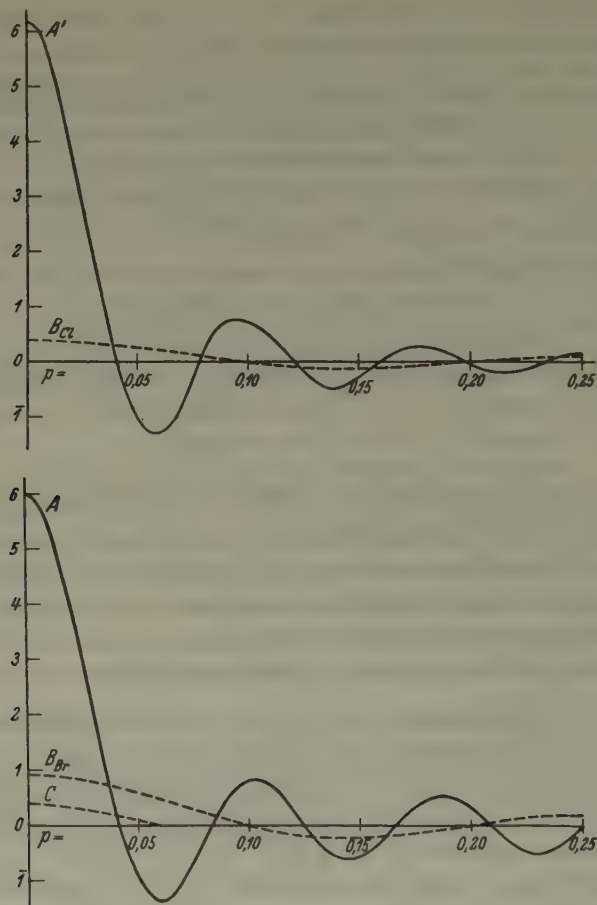


Fig. 5a and b. Functions a/A' , B_{Cl} , b/A , B_{Br} , C between $p = 0$ and $p = 0.25$.

It is easily seen that the structure factor will show very large principal maxima at $p = 0, 0.5, 1, 1.5, \dots$, surrounded by much smaller secondary maxima. The half-width of the primary maxima is only $\Delta p = 0.05$. The appearance of narrow "strips" of enhancement in the reciprocal lattice is thus qualitatively explained by all the proposed structures. (See Fig. 1).

Table IV. Structure factor $F/4f_{Bi}$ for the ideal structures 1), 2a), and 2b).

p	h	k	l	1)	2a)	2b)
-0.25—0.25	$2n$	0	$4n$	$A' + B + C$	$A + B + C$	
			$4n + 2$	$A' + B - C$	$A + B - C$	
			$4n$	$A' - B - C$	$A - B - C$	
			$4n + 2$	$A' - B + C$	$A - B + C$	
	$2n + 1$	1	$4n + 1$	$A' + B$	$A - B$	$A + B$
			$4n + 3$	$A' + B$		
			$4n + 1$	$A' - B$	$A + B$	$A - B$
			$4n + 3$	$A' - B$		
	$2n$	0	$4n$	$A' + B$	$A - B$	
			$4n + 2$	$A' + B$		
0.25—0.75	$2n + 1$	1	$4n$	$A' - B$	$A + B$	
			$4n + 2$	$A' - B$		
			$4n + 1$	$A' + B - C$	$A + B - C$	$A - B - C$
			$4n + 3$	$A' + B + C$	$A + B + C$	$A - B + C$
	$2n$	1	$4n + 1$	$A' - B + C$	$A - B + C$	$A + B + C$
			$4n + 3$	$A' - B - C$	$A - B - C$	$A + B - C$
	$2n + 1$	0	$4n$	$A' + B$	$A - B$	
			$4n + 2$	$A' + B$		
			$4n$	$A' - B$	$A + B$	
			$4n + 2$	$A' - B$		

Comparison with the observed intensities.

In our projections of the reciprocal lattice planes we drew straight lines through the enhanced "strips". From the direction of these lines and their spacing we obtained approximate values of φ and $2d$:

for the oxychloride $\varphi = 25^{\circ}.6 \pm 0^{\circ}.6$ $2d = 3.91 \pm 0.04 \text{ \AA}$

for the oxybromide $\varphi = 25^{\circ}.7 \pm 0^{\circ}.6$ $2d = 3.94 \pm 0.04 \text{ \AA}$.

For plausible pairs of values of φ and d we now calculated first the corresponding x_0 and z_0 and then for certain reflections the values of $p = h x_0 + l z_0$. From the corresponding curve we obtained for each reflection the expression $(F/4f_{Bi})$, the square of which should be roughly proportional to the intensity.

For the $h0l$ strips with $p \approx 0$ and $p \approx 2$, there is very little difference between the structure factors with 1) and 2), the course of the functions A and A' being very similar. For each compound, the intensities in the strip $p \approx 0$ (which depend very little upon d) were used for obtaining a more accurate value of φ . With this φ and the intensities in the strip $p \approx 2$, d was computed.

With both 1) and 2) we could obtain good agreement with the observed intensities for all spots within the principal maxima ($p = -0.04 - 0.04$, $1.96 - 2.04$), whereas it proved impossible to remove by any reasonable adjustment in φ and d a few disagreements among the spots corresponding

to the secondary maxima. We decided not to consider at first such disagreements and to search for the values of φ and d giving the best agreement within the principal maxima. The best sets of parameters were, both with 1) and 2):

oxychloride $\varphi = 25^{\circ}.6 \pm 0^{\circ}.2$ $2d = 3.915 \pm .015 \text{ \AA}$ $x_0 = 0.0846$ $z_0 = 0.0594$
 oxybromide $25^{\circ}.9 \pm 0^{\circ}.2$ $3.940 \pm .015 \text{ \AA}$ 0.0850 0.0592

Now, the reflections $h0l$ with $p \approx 0.5, 1.5$ (and 2.5) could be used for deciding between 1) on one side, 2a) or 2b) on the other, as in their structure factors the contribution B from the halogen atoms comes in with opposite signs. For the oxybromide this makes a considerable difference in F . With 2) (Tab. V) a rather good agreement could be obtained in the principal maxima which might perhaps be still improved by small shifts in φ and d . With 1) there are several disagreements which could not be removed.

Table V. Intensities in Weissenberg photograph $h0l$ of Arppe's oxybromide, used for deciding between structures 1) and 2).

$CuK\alpha$ radiation $I_{calc.} = (F/4f_{Bi})^2$.

h	l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$		h	l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$	
			1)	2)				1)	2)
12	8	m	47	23	9	4	m —	2!	10
11	10	w	2!	12	7	2	m	6!	18
9	12	w	4!	16	6	0	m	4!	21
8	14	w	44!	22	5	2	—	1	0
7	16	—	1	0	4	2	—	0	1
6	16	—	0	1	3	4	st	23	41
5	18	m	22!	41	2	6	w	14	5
4	20	vw	14!	6	0	8	w	11	4
2	22	vw	10!	3	1	10	m +	25	44
1	24	m	26	46	2	12	—	1	0
0	26	—	1	0	3	12	—	2	0
2	28	w +	38!	18	4	14	m	40	20
3	30	m	9!	22	5	16	m	8!	20
12	8	w —	0!	2	7	18	w	1!	9
11	8	m	0!	1!	8	20	m	49	25
10	6	m +	49	25	9	22	m —	0!	2!

Finally 2a) and 2b) could be distinguished by means of the $h1l$ reflections with $p \approx 0$; only 2b) agreed reasonably well with the observed intensities (Tab. VI). [As for 2c), see "Discussion" below.]

The intensities thus favour the formulas $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$, and $Bi_{24}O_{31}Br_{10}$, and the atomic arrangement 2b):

$C_{2h}^3(000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}) +$

24 Bi in 6.4 (i): $\pm (x0z)$, 31 O in 8.4 (i), 10 X in 2 (c): $\frac{1}{2}00$ and 2.4 (i).

Table VI. Intensities in Weissenberg photograph $h1l$ of Arppe's oxybromide, used for deciding between structures 2a), 2b), and 2c). $CuK\alpha$ radiation $I_{calc.} = (F/4f_{Bi})^2$.

h	l	$I_{obs.}$	2a)	2c)	2b)	h	l	$I_{obs.}$	2a)	2c)	2b)
2	3	m +	23	34	43	6	9	—	1	0	0
3	5	—	1	1	0	5	9	—	0	0	1
4	5	—	1	0	0	4	11	m	21	32	41
5	7	m	40	28	20	3	13	vw	16!	8	5
6	9	m	7!	14!	19	1	15	vw	12!	6	3
8	11	w	2!	6!	10	0	17	m	24	35	45
9	13	m	47	33	25	$\bar{1}$	19	—	1	0	0
10	15	w	0!	1!	2 (!)	$\bar{2}$	19	—	1	0	0
						$\bar{3}$	21	m —	38!	26!	19
11	1	m	45	32	24	$\bar{4}$	23	m	8!	16!	21!
10	3	w	3!	8	11	$\bar{6}$	25	w +	21!	32!	40!
8	5	w	6!	12	17						
7	7	w	41!	29!	22						

The atomic coordinates for the idealized structure are given in Table VII. In Tab. VIII the observed intensities in the $h0l$ Weissenberg photograph of $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ are compared with those calculated for the idealized structure. The agreement is seen to be rather good within the principal maxima

Table VII. Atomic coordinates in ideal structures (2b) of the Arppe compounds.

	$Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$		$Bi_{24}O_{31}Br_{10}$			$Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$		$Bi_{24}O_{31}Br_{10}$	
	x	z	x	z		x	z	x	z
Bi	.084 ₆	.059 ₄	.085 ₀	.059 ₂	O	.134 ₅	.695 ₅	.137 ₅	.694 ₀
	.253 ₈	.178 ₂	.255 ₀	.177 ₆		.965 ₃	.576 ₇	.967 ₅	.575 ₆
	.423 ₀	.297 ₀	.425 ₀	.296 ₀		.796 ₁	.457 ₉	.797 ₅	.457 ₂
	.592 ₂	.415 ₈	.595 ₀	.414 ₄		.626 ₉	.339 ₁	.627 ₅	.338 ₈
	.761 ₄	.534 ₄	.765 ₀	.532 ₈		.457 ₇	.220 ₃	.457 ₅	.220 ₄
	.930 ₆	.653 ₄	.935 ₀	.651 ₂		.288 ₅	.101 ₅	.287 ₅	.102 ₀
$Cl(Br)$.669 ₂	.118 ₈	.670 ₀	.118 ₄		.119 ₃	.982 ₇	.117 ₅	.983 ₈
	.838 ₄	.237 ₄	.840 ₀	.236 ₈		.950 ₁	.863 ₉	.947 ₅	.865 ₂

(underlined) where it might be made still better by small shifts of d and φ , but not so good for certain spots in the secondary maxima. The number of such minor disagreements is slightly larger for the oxybromide. Due allowance should be made for the enhancement of spots with small and large θ and for absorption effects, as the crystal was a flat needle.

Table VIII. Calculated and observed intensities of $h0l$ from

l	$00l$	$10l$	$20l$	$30l$	$40l$	$50l$
36	0 —	0 —	0 —	1 —	<u>9 w</u>	
34	<u>17 w</u>	1 —	0 —	0 —	<u>0 —</u>	
32	1 —	<u>17 w</u>	1 —	0 —	0 —	0 —
30	0 —	<u>0 —</u>	1 —	1 —	0 —	0 —
28	0 —	0 —	0 —	0 —	<u>46 m</u>	0 —
26	0 —	0 —	0 —	0 —	<u>0 —</u>	<u>2 vvw</u>
24	1 vw	<u>34 m</u>	0 —	0 —	0 —	<u>0 —</u>
22	0 —	1 —	<u>9 w</u>	1 —	0 —	0 —
20	0 —	0 —	<u>0 —</u>	1 vw	<u>6 w —</u>	0 —
18	1 —	0 —	0 —	0 —	<u>0 —</u>	<u>37 m</u>
16	0 vw	0 vw	0 —	0 —	0 —	<u>0 —</u>
14	0 —	0 —	<u>36 st</u>	0 —	0 —	0 —
12	0 —	0 —	<u>0 —</u>	1 w —	0 vw	0 —
10	0 —	0 —	0 —	0 —	1 vw	<u>20 m</u>
8	<u>8 m</u>	1 vw	0 —	0 —	0 —	<u>1 —</u>
6	<u>0 vvw</u>	1 w —	<u>7 m</u>	0 vw	0 —	0 —
4		0 —	<u>0 —</u>	<u>36 st</u>	0 vw	0 —
2		0 —	0 —	0 —	0 —	0 —
0		0 —	0 —	0 —	0 —	0 —
—2		1 w	1 w	0 —	0 —	0 —
4		<u>0 —</u>	1 vw	<u>15 m</u>	1 vw	0 —
6		0 —	0 —	1 —	<u>19 m</u>	2 vw
8		0 vvw	0 —	0 —	<u>0 —</u>	2 —
10		<u>35 st</u>	1 vw	0 —	0 —	0 —
12		<u>0 —</u>	1 —	0 —	0 —	0 —
14		0 —	0 —	0 —	<u>28 m</u>	0 —
16		0 —	0 —	0 —	<u>0 —</u>	<u>8 w —</u>
18		<u>22 m</u>	1 —	0 —	0 —	<u>1 —</u>
20		1 —	<u>24 m</u>	2 vw	0 —	0 —
22		0 —	<u>0 —</u>	2 —	3 vw	0 —
24		0 —	0 —	0 —	0 —	<u>27 m</u>
26		0 —	0 —	0 —	0 —	<u>0 —</u>
28		0 —	<u>30 m</u>	0 —	0 —	0 —
30		0 —	<u>0 —</u>	8 w	2 w	1 —
32		0 —	0 —	<u>1 —</u>	2 —	<u>16 w +</u>
34		2 vw	0 —	0 —	0 —	
36		2 —	<u>7 vw</u>	0 —	0 —	

Weissenberg photograph of $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$. $CuK\alpha$ radiation.

60l	70l	80l	90l	10. 0. l	11. 0. l	12. 0. l
0 —	38 st					
0 —	0 —					
0 —	0 —	0 —				
1 —	0 —	0 —	0 —			
1 vw	14 vw	1 —	0 —			
0 —	1 —	21 w	2 vw	0 —		
0 —	0 —	0 —	2 —	3 —		
0 —	0 —	0 —	0 —	0 —	36 m	
0 —	0 —	0 —	0 —	0 —	0 —	
0 —	0 —	23 w	0 —	0 —	0 —	
0 —	0 —	1 —	11 w —	2 vw	1 —	
0 vw	0 —	0 —	1 —	2 —	12 w —	1 —
27 m	2 vw	0 —	0 —	0 —	0 —	26 w +
0 —	2 —	2 vw	0 —	0 —	0 —	0 —
0 —	0 —	0 —	25 m	0 —	0 —	0 —
0 —	0 —	0 —	0 —	1 vw	1 vw	0 —
28 m +	0 —	0 —	0 —	0 —	1 —	30 w +
1 —	10 w	2 vw	1 —	0 —	0 —	1 —
0 —	1 —	2 —	14 w —	1 —	0 —	0 —
0 —	0 —	0 —	0 —	25 w +	0 —	0 —
5 vw	0 —	0 —	0 —	0 —	0 —	0 —
0 —	18 m	0 —	0 —	0 —	0 —	0 —
0 —	0 —	2 vw	1 vw	0 —	0 —	
0 —	0 —	0 —	1 —	24 w +	1 —	
2 vw	1 —	0 —	0 —	1 —	11 w	
2 —	15 w —	1 —	0 —	0 —	0 —	
0 —	1 —	25 w	0 —	0 —		
0 —	0 —	0 —	0 —	0 —		
0 —	0 —	0 —	0 —			
2 vw	1 vw	0 —	0 —			
0 —	1 —	33 m				
0 —	0 —					
1 —	0 —					

Discussion.

It is not surprising that the metal lattice seems to be arranged in structure 2) rather than in 1), as in 1) there is an improbably close approach of two metal atoms. However, the preferring of 2b) to 2a) is remarkable, as the interatomic distances with 2a) (coordination $X-4Bi$) would be rather plausible (Tab. IX) whereas with 2b) (coordination $X-8Bi$) firstly —

Table IX. Interatomic distances with ideal structure 2b) (and 2a) in Arppe compounds. Ångström units.

	$Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$	$Bi_{24}O_{31}Br_{10}$
$Bi-4O$		
$O-4Bi$	2.236, 2.41, 2.43	2.238, 2.41, 2.29
$Bi-4X$		
$X-8Bi$	3.30, 3.45 (2.64, 2.82)	3.40, 3.48 (2.75, 2.85)
$O-4X$		
$X-4O$	2.3.75, 3.85, 3.63 (2.3.19, 4.33, 4.14)	2.3.84, 3.90, 3.74 (2.3.28, 4.39, 4.25)
$O-4O$	2.79	2.81
$O-1O$	2.58	2.58
$X-4X$	3.92, 3.97	3.94, 4.01
At a "joint":		
$X-2X$	3.88	3.89
$X-O (X-2O)$	2.22! (2.98)	2.19! (2.97)
$O-X (O-2X)$		

The distances with 2a) are, if different from 2b), added within brackets. A "2." before a distance means that it occurs twice as many times as the others in the same row.

as in the X_1 compounds — the distances $Mc-X$ and $O-X$ are generally too large by several tenths of an Å, making the halogen ions "hover" seemingly without a support, secondly the outermost halogens in each row must be badly squeezed by the outermost atoms in the neighbouring oxygen rows.

Because of the strain in the "joint" between two halogen layers it is very probable that the empty points in the oxygen lattice are only among these exposed positions, and further that there are considerable displacements from the "ideal" positions in the neighbourhood of these joints. Such displacements from the ideal structure would affect the secondary maxima in F much more than the principal ones and may cause the small disagreements mentioned above. We have tried to reach a better agreement by adding a third parameter, breaking each row of 12 Bi into three

rows of 4 Bi and slightly shifting the two outer rows laterally. However, this approximation, like the idealized structure, proved too simple for explaining all details in the observed intensities.

One might suggest that of five halogens in a row, the three central ones are between 8 Bi , whereas the outermost ones are coordinated to 4 Bi . This structure ("2c"), which would give plausible interatomic distances, would not give such good agreement with the observed intensities as 2b) (see Table VI) but can perhaps not be altogether excluded, as a complete agreement was not obtained on any case.

The best way of obtaining the exact atomic positions in the Arppe compounds would be a careful Fourier analysis. However, neither the time, nor the equipment necessary for this work is at present available.

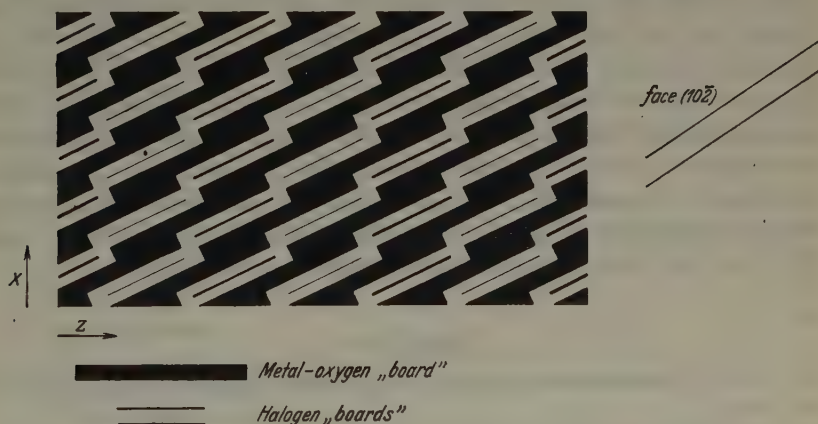


Fig. 6. Section of 5×3 unit cells of an Arppe compound, showing the step-like arrangement of the metal-oxygen "boards". The orientation of the largest crystal face, (102), is also shown. The "boards" are infinite in y -direction (perpendicular to the plane of the paper).

We will finally try to picture the structure. It consists of metal-oxygen sheets, very similar to those in other oxyhalides; however, these sheets are cut off like boards, infinite in one direction (b) only. The boards are connected to form infinite flights of stairs through the lattice, and the different stairs are separated by single sheets — or rather boards — of halogen atoms. For this arrangement, which is shown in Fig. 6, we might propose the name "step-lattice" (Stufengitter, trappgitter). We know no crystal structure with a similar arrangement; however, in the continued investigation of oxyhalide structures, others may occur.

It is easily understood from Fig. 6 that the compounds form flat needles along the b -axis, the largest faces being $(10\bar{2})$, and also that they sometimes form cross-like twins: in these the two series of steps run in directions perpendicular to one another.

We wish to thank Professor Arne Westgren for his encouraging interest in this work, and Mr. Sven Sahlqvist for valuable technical aid. Dipl.-Ing. J. A. Merz has kindly carried out certain of the analyses.

Summary.

On heating $BiOCl$ and $BiOBr$ above $700^{\circ}C$, new bismuth oxyhalides appear; the oxychloride was prepared by A. E. Arppe in 1844, but his discovery has later been overlooked. They are monoclinic. Chemical analyses, density, and X-ray data agree best with the formula $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ ($Bi_{24}O_{31}Br_{10}$) per unit cell. Reasonable agreement with the observed intensities is obtained with an "idealized structure", containing plane metal-oxygen sheets and single halogen sheets in a step-like arrangement. The remaining small disagreements in the observed intensities are ascribed to small displacements of the atoms from the ideal positions, especially around the joints in the structure, where there must be considerable strain. The halogen atoms seem to prefer the coordination $X-8 Bi$, although with $X-4 Bi$ the interatomic distances would be more plausible.

References.

1. A. E. Arppe, "De chloreto bismutico", Specimen academicum, Helsingforsiae 1844.
2. A. E. Arppe, Pogg. Ann. **64** (1845) 246.
3. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Teil 19 (1927) 146.
4. W. Herz, Z. anorg. allg. Chem. **36** (1903) 346.
5. G. Menzer, Z. Kristallogr. **78** (1931) 136.
6. L. G. Sillén, Ark. Kem. Mineral. Geol. **12 A** (1937), nr 18.
7. L. G. Sillén, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 41.
8. L. G. Sillén, Dissertation, Stockholm 1940.
9. L. G. Sillén, Svensk kem. Tidskr. **53** (1941) 39.

Stockholm, University, Institute of general and inorganic chemistry.

Eingegangen am 29. Oktober 1941.

Das anomale Mischsystem K_2SO_4 -Ponceaurot. (Anomale Mischkristalle V.)

Von A. Neuhaus, Darmstadt.

I. Einführung	197
II. Kristallographie des Kristallponceaus (<i>Na</i> -Salz)	199
1. Morphologie	199
2. Kohäsionseigenschaften	200
3. Optik *	200
4. Feinbau	202
III. Kristallographie des Kristallponceaus (<i>K</i> -Salz)	204
1. Darstellung	204
2. Morphologie	205
3. Kohäsionseigenschaften	206
4. Optik	206
5. Feinbau	209
IV. Strukturvergleich: Ponceau (<i>K</i> -Salz) — Ponceau (<i>Na</i> -Salz) — K_2SO_4 .	210
1. Ponceau (<i>K</i> -Salz) — Ponceau (<i>Na</i> -Salz).	210
2. K_2SO_4 — Ponceaurot	211
V. Das Mischsystem	214
1. Eigenschaften des anomalen Mischsystems	214
2. Eigenschaftsvergleich: Wirtgitter — Gast — Mischkristall	216
3. Verwachsungsmechanismus	219
VI. Zusammenfassung	221

I. Einführung.

Setzt man einer annähernd gesättigten, wäßrigen Kaliumsulfatlösung eine geringe Menge (einige Zentigramm je Liter Lösung) Ponceaurot zu und bringt die so entstehende intensiv rot gefärbte Mischlösung unter geeigneten Bedingungen zur Kristallisation, so fallen aus ihr, wie Marc und Wenk (1) zuerst feststellten, homogen rot gefärbte, stark pleochroistische Kaliumsulfatkristalle aus. Ihre Farbtiefe wechselt mit den Kristallisationsbedingungen, insbesondere mit der Bildungsgeschwindigkeit, der Konzentration des Farbstoffes und der Temperatur. Farbton und Pleochroismus dieser ungewöhnlichen Mischkristalle entsprechen makroskopisch, wie mikroskopisch, etwa dem des reinen kristallisierten Farbstoffs. Die Anwesenheit des Farbstoffgehalts in der Mischlösung bewirkt weiterhin

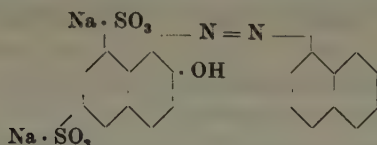
Tracht- und Habitusänderung des ausfallenden Kaliumsulfatkristalls, wobei insbesondere deutliche Tendenz zur Ausbildung nadliger bzw. dünn-tafliger Kristallaggregate festzustellen ist.

Es liegt nach allem also ein typisches anomales Mischsystem aus der Gruppe der »diluten Anfärbungen« (2) vor, dessen Aufklärung vor allem die Kenntnis der Kristallstrukturen beider Partner voraussetzt. Die Kristallstruktur des Kaliumsulfats als Trägerkristall (Wirtkristall) ist wenigstens z. T. bekannt. Über das Kristallgitter, wie überhaupt über die Kristallographie des Ponceaurots (Gastsubstanz, Fremdstsubstanz) hingegen wissen wir bisher nichts. Da Marc und Wenk nicht einmal genauere Angaben über die chemische Natur des der Kaliumsulfatlösung zugesetzten Farbstoffs machen, sondern lediglich von »Ponceaurot« sprechen, so hat Verfasser in einer früheren Arbeit (3) zunächst versucht, den Chemismus des zugesetzten Farbstoffes aufzuklären. Zu diesem Zweck wurden Kristallisationsversuche mit zehn verschiedenen Monoazofarbstoffen aus der Gruppe der Ponceaufarbstoffe angestellt. Sie ergaben, daß nur einer von ihnen, nämlich Ponceau 6 R (auch als Kristallponceau bekannt) von Kaliumsulfat ausgezeichnet aufgenommen wird, alle anderen aber entweder gar nicht oder nur schwach und unsicher. Auch recht geringfügige Änderungen des Wirtgitters, z. B. der Ersatz von Kaliumsulfat durch Ammoniumsulfat oder Rubidiumsulfat, scheint die dilute Farbstoffeinlagerung zum wenigsten stark zu erschweren. Sie ist also offensichtlich an sehr spezielle strukturelle Voraussetzungen von Trägerkristall und Gastsubstanz gebunden, wie bei allen übrigen bekannt gewordenen anomalen Mischsystemen dieser Art (4).

Da das Molekülgerüst organischer Verbindungen bei Kristallisationen im wesentlichen unverändert zu bleiben pflegt, so lag es also nahe, zum wenigsten das Grundgerüst des Kristallponceaufarbstoffs in der im kristallisierten Kaliumsulfat vorhandenen Gastkomponente anzunehmen, wobei wegen der starken *K*-Vormacht in der Mischlösung mehr an ein *K*-Salz als an das handelsübliche *Na*-Salz zu denken war. Weitere Aussagen konnten damals nicht gemacht werden. Insbesondere schien die Isolierung der Farbstoffsubstanz aus dem Mischkristall und ihre getrennte Untersuchung wegen des geringen Mengenanteils ($\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{1000}$ %) aussichtslos. Eine erneute optische Untersuchung dieses Mischsystems, sowie orientierte Aufwuchsversuche (2) von Kristallponceau auf Kaliumsulfat wiesen nun darauf hin, daß das handelsübliche Ponceau 6 R offenbar bereits in sehr naher struktureller Beziehung zum Kaliumsulfat und damit auch zur gesuchten Gastkomponente stehen muß. Es war daher naheliegend, zunächst einmal diesen Farbstoff, der ganz gut kristallisiert, genauer zu untersuchen.

II. Kristallographie des Kristallponceaus (Na-Salz).

Summenformel: $Na_2C_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7H_2O$; Molekelgewicht: 628.



Spez. Gew.: 1,64 (Schwebemethode; Azetylentetrabromid + Xylol).

Farbe: Feinste Blättchen sind tief blutrot, dickere weisen bereits leichten Metallglanz auf.

1. Morphologie.

Die einzelnen Kristallblättchen waren bei Proben verschiedenster Herkunft morphologisch im wesentlichen gleichartig und recht eintönig ausgebildet. Es waren rektanguläre Schüppchen bis Leistchen von maximal etwa 4 mm^2 Flächengröße und maximal etwa $\frac{1}{5}\text{ mm}$ Dicke, die ausgezeichnete Spalt- und Gleitfähigkeit nach der Blättchenebene (T), scharfe Spaltrisse parallel der Längszone (l) in T und Knickfähigkeit senkrecht zu l in T besaßen. Wegen der hierdurch bedingten leichten mechanischen Verformbarkeit lagen größere Individuen meist als mehr oder weniger translationsbeanspruchte, verbogene und verdrillte Blätterpakete vor, die im allgemeinen keine brauchbaren Goniometersignale mehr lieferten.

Symmetrie: Optische und röntgen-goniometrische Untersuchungen ergaben monoklin-pseudorhombische Symmetrie. Da auch an Mikrokristallisationen keine Hemiedrien beobachtet wurden, so dürfte die Kristallklasse $C_{2h} = 2/m$ vorliegen. Aufstellung und Wachstumshabitus s. Fig. 1a.

Flächenbestand: $\{001\}$ (Schuppenebene), $\{010\}$, $\{100\}$ und gelegentlich $\{011\}$. Mikrokristallisation wiesen ferner einige $\{h k 0\}$ -Formen nach, die indes nicht hinreichend scharf vermeßbar waren.

Flächenbeschaffenheit: $\{001\}$ ist infolge der Spaltspuren nach $\{010\}$ und infolge der Knickung nach $[010]$ meist mehr oder weniger weitgehend in Subflächen zerfallen, die ihrerseits wieder, wie die Gesamfläche, infolge der Translations-, Spalt- und Knickbeanspruchung aufgebogen und gewellt sind. Die übrigen Flächen der Makrokristalle wiesen deutliche Trans-

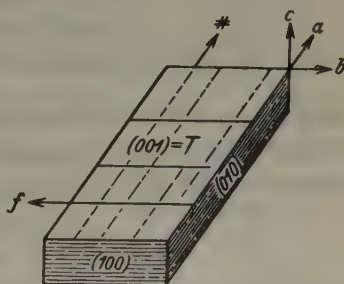


Fig. 1a. Na-Ponceau, Wachstumshabitus.

lationsstreifung mit und ohne Verdrillung auf. Die goniometrische Vermessung derartiger Flächen war naturgemäß im allgemeinen zwecklos. Lediglich $\{010\}$ als Spaltform und $\{001\}$ gestatteten eine brauchbare Winkelvermessung:

$$(001) - (010) = 89^\circ 26' \pm 30'.$$

2. Kohäsionseigenschaften (s. Fig. 1b).

Vorzügliche Gleitbarkeit und Spaltbarkeit nach $\{001\}$; gute Spaltbarkeit nach $\{010\}$; gute Spaltbarkeit nach $\{100\}$; Knickfähigkeit nach $\{100\}$ mit Knickachse $f = [b]$. Infolge dieser vorzüglichen Gleit- und Spalt-

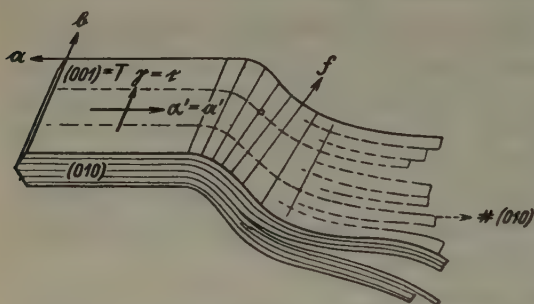


Fig. 1b. Na-Ponceau; Kohäsionseigenschaften.

eigenschaften und infolge der sehr geringen Härte ist die Substanz hochplastisch und sehr leicht deformierbar. Bei dem Versuch sie zu pulvern tritt sofort Verschmierung mit optischer Isotropie ein. Mit den hierdurch bedingten Gitterdeformationen dürften auch Verbreiterungen und Intensitätsschwankungen der Debye-Linien und sonstige Schwierigkeiten bei der Entzifferung, insbesondere der Pulverdiagramme, zusammenhängen (s. Feinbau).

breiterungen und Intensitätsschwankungen der Debye-Linien und sonstige Schwierigkeiten bei der Entzifferung, insbesondere der Pulverdiagramme, zusammenhängen (s. Feinbau).

3. Optik.

Die Absorption des Kristallponceaufarbstoffs ist derart stark, daß nur allerfeinste Schüppchen (Dicke deutlich $< 1 \mu$) für eine Untersuchung leidlich brauchbar waren. An solchen Präparaten, sowie an Mikrokristallisationen ließ sich nach Einbettung in geeignete Medien das Folgende feststellen:

Schnittlage (001) [Fig. 2]: Die Auslöschung auf (001) ist streng gerade; sie geht parallel der Knickachse (f) und den Spaltrissen nach (010) auf (001). Knickachse und Längszone stehen somit senkrecht aufeinander. Konoskopisch bietet (001)

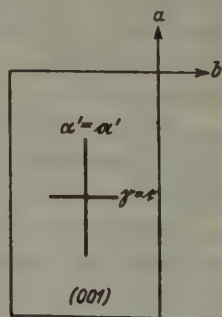


Fig. 2. Na-Ponceau; opt. Orientierung in (001).

das Bild eines Schnittes annähernd parallel zur Achsenebene. Die Absorption ist in beiden Auslöschungsstellungen stark verschieden und absolut genommen sehr intensiv. Selbst dünnste Schüppchen weisen parallel f im allgemeinen noch kräftig bräunlichrote bis schwarzrote und parallel l (Längszone) hellbräunlichrote bis kräftig bräunlichrote Absorptionsfarben auf, die jede Interferenzfarbenbestimmung unmöglich machen. Gelegentlich fanden sich jedoch auch derart feine Schüppchen, daß Doppelbrechungsbestimmungen ausgeführt werden konnten. Geeigneter hierfür waren jedoch Mikrokristallisationen, die fast beliebig dünne Kriställchen verschiedener Schnittlagen zu erzeugen gestatteten. Sie ergaben: $|| [l]$ schwingt n'_α ; $|| f$ schwingt n_γ . Absorptionsintensität und Lichtbrechung folgen in diesem Schnitt der Regel von Babinet.

Schnittlage (010): Hin und wieder fanden sich auch Schnitte parallel (010), wie durch Wälzen in die Schnittlage (001) und Rückwälzen in mittelzähem Kanadabalsam sicher nachgewiesen werden konnte. Sie ergaben (Fig. 3): Schnitt \perp einer Mittellinie; Achsenwinkel auch bei Benutzung von Ölimmersion 1,40 nicht vollständig übersehbar. Auslöschung = rd. 31° schief zur Längszone = a -Achse; der Schnitt enthält n_α wenig größer 1,65; n_β deutlich größer 1,65. Die Absorptionsintensität folgt auch in diesem Schnitt der Babinetschen Regel, doch ist die Absorption nach n_β nur mäßig stärker als nach n_α . Also: $n_\alpha = a$; $n_\beta = b$.

Zur Bestimmung der Auslöschungsrichtungen in (100) wurden durch Wälzen um $[b]$ in Kanadabalsam Schnittlagen erzeugt, die etwa 45° schief zu (001) orientiert waren. Ihre Untersuchung mittels eines U-Tisches ergab für (100): Auslöschung $||$ den Spaltrissen nach (001) bzw. dazu. Die Absorption war parallel den Spaltrissen ungleich intensiver als senkrecht dazu. Weitere Bestimmungen ließen sich in diesem Falle nicht machen, weil die Absorption dieser auf die Nadelachse gestellten Schnitte viel zu stark war. Es ließ sich insbesondere nicht entscheiden, ob (010) oder diese Schnittlage die I. Mittellinie enthält, ob also der Kristall optisch positiv oder negativ ist.

Nach obigem ergibt sich optisch also: Monokline Symmetrie; $n_\gamma || [b]$; Achsenebene \perp (010); n_α/c rd. 59° ; n_β/c rd. 31° ; Achsenwinkel um 90° ; die Absorptionsintensitäten folgen in allen drei Hauptschwingungsrichtungen der Babinetschen Regel. Die Absorptionssprünge scheinen den Sprüngen der Hauptbrechungswerte etwa zu entsprechen.

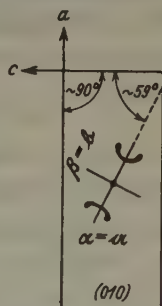


Fig. 3. Na-Ponceau; opt. Orientierung in (010).

An Mikrokristallisationen ließ sich weiterhin die folgende Skala der Absorptionsfarben dünnster (001)-Schnitte feststellen (sie enthalten also n_{α}' wenig $> n_{\alpha}$ und n_{γ}):

$n_{\gamma} \parallel b$	$n_{\alpha}' \text{ wenig } > n_{\alpha} \parallel a$	Dicke
blaßblaurot	sehr blaß gelblich	rd. $\frac{1}{10} \mu$
blaßkarminrot	sehr blaß gelborange	
hellkarminrot	blaß gelborange	
braunstichig-karminrot	bräunlich-orange	
tief bräunlichrot	hell bräunlichrot	
schwarzrot	kräftig bräunlichrot	↓
undurchsichtig	tief bräunlichrot	rd. 1μ

Diese Absorptionsfarben stimmen, wie weiter unten gezeigt wird (V) sehr gut mit den am Mischsystem festgestellten überein. Das bestätigt sich insbesondere, wenn man Mischkristalle und reine Farbkristalle geeigneter Dicke nebeneinander im mikroskopischen Präparat vergleicht. Auch hierdurch wird also eine röntgenographische Untersuchung des Ponceau 6R nahegelegt.

4. Feinbau.

Nach den unter 1 und 2 mitgeteilten Ergebnissen konnte erwartet werden, daß Längszone, Knickachse und Schüppchennormale dicht besetzte Gittergerade bzw. überhaupt die Achsenrichtungen der Zelle des Kristallponceaus bilden. Es wurden daher Schichtlinienaufnahmen um diese drei Richtungen angefertigt. Ergebnis:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Längszone} = [a] = 8,1 \pm 0,15 \text{ \AA} \\ \text{Knickachse} = [b] = 20,7 \pm 0,5 \text{ \AA} \\ \text{Schüppchennormale} = [c] = 14,9 \pm 0,3 \text{ \AA} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Cu-Strahlung; Belichtung:} \\ 4 \text{ Std.; } 35 \text{ KV, } 12 \text{ mA} \\ \text{(Sauter-Kammer).} \end{array}$$

Alle drei Diagramme lieferten dicht besetzte Schichtlinien. Ersteres war vorzüglich und scharf vermeßbar, letztere zwei zufriedenstellend. Da keines der drei Diagramme nennenswerte Aufspaltungen der Schichtlinien aufwies, so folgt gemäß Orientierung, daß alle drei Drehrichtungen genau oder nahe senkrecht aufeinander stehen müssen. Das Schwerpunktgitter des Kristallponceaus ist mithin pseudorhombisch.

Eine Schichtebenaufnahme vom Äquator der a -Zone nach Schiebold-Sauter war trotz 14stündiger Belichtung zwar immer noch recht flau, so daß nur die inneren und intensiven Reflexe registriert worden waren, sie genügte aber zur Bestätigung des bisherigen Befundes und zur Erleichterung der Indizierung einer Pulveraufnahme. Ergebnis:

0*k*0 und 00*l* treten nur in geraden Ordnungen auf, wobei 040 besonders intensiv war. $\angle (0k0)-(001) = 89-90^\circ$ (Normalenwinkel).

Aus 020, 040, 060 und 080 berechnet sich $b = 20,8 \text{ \AA}$.

Aus 002, 004 und 006 errechnet sich $c = 14,8 \text{ \AA}$.

Weitere Reflexe siehe Tabelle I.

Zur Verschärfung dieser Werte und zur Ermöglichung eines Diagrammvergleichs mit dem anschließend untersuchten *K*-Salz des Ponceau 6 R wurden schließlich noch Pulveraufnahmen angefertigt. Sie waren außerordentlich linienreich und wiesen selbst bei Benutzung einer großen Kammer und langwelliger und gefilterter Strahlung noch zahlreiche Reflexüberdeckungen auf. Die einzelnen Reflexe waren zudem im allgemeinen deutlich verbreitert, offenbar als Folge der Verschmierung der Netzebenen beim Pulvern. Ihre Indizierung und damit Auswertung gelang demgemäß nur teilweise, und zwar auch nur unter Zuhilfenahme der indizierbaren Reflexe der Schichtlinienaufnahme um [*a*] und der Sauteraufnahme. Ergebnisse s. Tabelle I.

Tabelle I: Kristallponceau 6 R (*Na*-Salz).

Kammerdurchmesser = 114,6 mm, *Cu*-Strahlung nebst *Ni*-Filter; Belichtungszeit: 9 Std., 40 kV, 12 mA (dgl. *Co*-Strahlung, Belichtungszeit 15 Std., 35 kV; 11 mA), Stäbchendicke 0,6 mm.

Nr.	Intensität	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gefunden	Dreh- diagramm	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ berechnet
1	st	$\sim 5,6$		020 = 5,5
2	st	10,4	(1 <i>kl</i>) ¹⁾	110 = 10,4
3	stst	13,2	(1 <i>kl</i>)	111 = 13,1
4	st	22,0	(0 <i>kl</i>)	040 = 22,0
5	stst	24,9	(1 <i>kl</i>)	122 = 25,2
6	m	34,5		113 = 34,4
7	m	39,1		201 = 38,8
8	m	44,9	(2 <i>kl</i>)	221 = 44,3
9	stst	52,4	(2 <i>kl</i>)	222 = 52,4
10	st	59,4	(2 <i>kl</i>)	232 = 59,1
11	m	69,3	(2 <i>kl</i>)	242 = 68,9
12	s	73,7		063 = 73,8
13	m	81,5		300 = 81,2
14	st	92,8	(0 <i>kl</i>)	064 = 92,4
15	s	118		
16	m	151		420 = 150

u. v. a.

1) Die eingeklammerten Reflexe sind aus Schichtlinien- bzw. Schichtebendiagrammen entnommen; sie stimmen hinsichtlich ihres $\sin^2 \theta$ -Wertes und ihrer

Aus vorstehender Tabelle errechnet sich als quadratische Form des vorliegenden rhombisch indizierten Gitters:

$$\sin^2 \vartheta = 0,00903 h^2 + 0,00137 k^2 + 0,002667 l^2.$$

Das ergibt die folgenden Bestwerte:

$$a = 8,1 \pm 0,1 \text{ \AA}; \quad b = 20,8 \pm 0,4 \text{ \AA}; \quad c = 14,9 \pm 0,2 \text{ \AA}; \\ \angle \beta = \sim 90^\circ; \quad V\text{-Zelle} = 2510 \text{ \AA}^3; \quad n = 3,93 \sim 4; \quad V\text{-Mol} = 627,5 \text{ \AA}^3.$$

Ein Vergleich dieser Daten mit der K_2SO_4 -Zelle läßt nun bereits überraschend nahe Analogien zwischen beiden Zellen erkennen (Tab. II):

Tabelle II.

	$K_2SO_4(D_{2k}^{16})$	Kristallponceau (Na-Salz) monoklin
a (Å)	5,76	$8,10 = 3/2 \cdot 5,41$
b (Å)	10,05	$20,8 = 2 \cdot 10,4$
c (Å)	7,46	$14,9 = 2 \cdot 7,45$
$\angle \beta$	90°	$\sim 90^\circ$
V-Zelle (Å ³)	432	$2510 = 6 \cdot 418,3$
V-Mol (Å ³)	108	$627 = 6 \cdot 104,5$

Dennoch dürfte die wahre Gastkomponente ein K -Salz bzw. ein Na - K -Mischsalz sein. Nehmen wir demgemäß ein isomorphes K -Salz an und berechnen für dieses aus bekannten Strukturen das für den Ersatz von Na_2 durch K_2 je Molekül benötigte Mehrvolumen, so ergibt sich für ein solches K -Salz ein Volumenbedürfnis von:

$$V\text{-Zelle} = 2590 \text{ \AA}^3; \quad V\text{-Mol} = 647,5 \text{ \AA}^3; \quad 6 \text{ Molekel } K_2SO_4 = 648 \text{ \AA}^3.$$

6 Moleküle K_2SO_4 benötigen also praktisch genau den gleichen Raum, wie ein Molekül des hypothetischen K -Salzes des Kristallponceaus. Über die mutmaßlichen Längen der Zellenkanten dieses letzteren Salzes läßt sich hingegen nichts aussagen, da eine homogene Gitteraufweitung des Na -Salzes infolge des Na - K -Ersatzes unwahrscheinlich sein dürfte. Es war also zu versuchen auch das K -Salz des Kristallponceaus aufzuklären.

III. Kristallographie des Kristallponceaus (K -Salz).

1. Darstellung.

Im Schrifttum ist ein K -Salz des Ponceau 6 R bisher nicht bekannt. Da aber andere Salze des Ponceau 6 R, wie z. B. das Ca -Salz, Ba -Salz,

Intensität mit dem nebenstehenden Pulverdiagramm hinreichend genau überein. Mit diesem einen Index sind im allgemeinen aber auch die zwei anderen bereits ausreichend definiert, weil die Möglichkeiten nach Abzug des großen $\sin^2 \vartheta$ -Wertes von h sehr eingeschränkt sind.

Fe-Salz u. a., bereits einmal dargestellt worden sind (5) und sich sämtlich als 7-Hydrate mit sehr ähnlichen Farbeigenschaften, wie das handelsübliche *Na*-Salz, erwiesen, so war anzunehmen, daß auch ein entsprechendes *K*-Salz existiert. Es wurde gemäß (6) auf folgendem Wege erhalten¹⁾: Aus dem *Na*-Salz wurde durch Zusatz der berechneten Menge $CaCl_2$ zur wäßrigen Lösung das ziemlich schwer lösliche *Ca*-Salz in dünnen 1–2 mm großen Blättchen erhalten. (Formel: $CaC_{20}H_{12}O_7N_2S_2 \cdot 7H_2O$; braunrote Leisten bis Blättchen; Wachstums- und Kohäsionshabitus, Farbe und Absorptionseigenschaften sehr ähnlich dem *Na*-Salz. Doch sind die Endflächen andersartig und die Auslöschung war so stark schief zur Längszone, daß eine Unterscheidung vom *Na*-Salz hiermit leicht gegeben ist.) Aus diesem *Ca*-Salz wurde durch Zusetzen der berechneten Menge freier Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung die freie Farbsäure als Filtrat neben $CaSO_4$ als Niederschlag gewonnen (Formel: $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2 \cdot 9H_2O$; nur Mikrokriställchen, die wiederum nach Wachstums- und Kohäsionshabitus, wie auch nach Farbe und Absorptionseigenschaften dem *Na*-Salz sehr ähnlich waren). Aus der freien Säure wurde schließlich durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit der benötigten Menge *KOH* das *K*-Salz erhalten.

2. Morphologie.

Allgemeines: Dieses *K*-Salz des Ponceau 6R kristallisiert wesentlich schlechter als das bereits beschriebene *Na*-Salz. Nach einigem Bemühen gelang es dennoch Kristalle zu erhalten, die wenigstens z. T. für Makrountersuchungsmethoden geeignet waren.

Summenformel: $K_2C_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7H_2O$; Strukturformel: s. *Na*-Salz.

Molekelgewicht: 660 (durch quantitative *K*-Bestimmung gesichert).

Spez. Gewicht: $\sim 1,64$ (Schwebemethode; Acetylentetrabromid + Xylol).

Allgemeine Ausbildung: Dünne bis dünnste, kurz- bis langleistenförmige, rektanguläre Blättchen bis zu rd. 1 mm Länge, $\frac{1}{2}$ mm Breite und etwa $\frac{1}{50}$ mm Dicke (Fig. 4). Die Leistenebene ist, wie beim *Na*-Salz, ausgezeichnete Translations- und Spaltebene. Sie ist ebenfalls durch scharfe Spaltspuren parallel zur Leistenlangachse und durch Knickspuren parallel

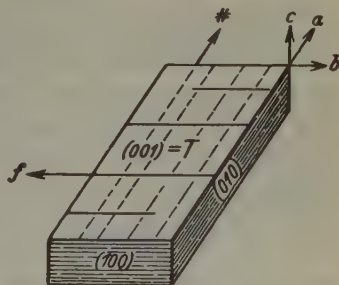


Fig. 4. *K*-Ponceau; Wachstums-
habitus.

1) Die Darstellung des *K*-Salzes führte Herr cand. chem. W. Noll aus. Ihm sei hiermit für seine Hilfe bestens gedankt.

zur Leistenquerachse ausgezeichnet. Auch dieses Salz des Ponceau 6 R ist demgemäß, zumal bei der außerordentlich geringen Dicke der Blättchen, stets mehr oder weniger stark mechanisch beansprucht.

Kristallsymmetrie: Optische und röntgenographische Bestimmungen ergaben rhombische Symmetrie. Geringfügige Abweichungen nach der monoklinen Symmetrie können bei der mangelhaften Güte der Kristalle jedoch nicht ausgeschlossen werden. Der Wachstumshabitus war auch bei Mikrokristallisationen stets holoeidrisch. Wahrscheinliche Kristallklasse also $V_h \equiv m m m$.

Flächenbestand: Sehr ähnlich wie beim *Na*-Salz; $\{001\} = T$ trachtbeherrschend, $\{010\}$, $\{100\}$, gelegentlich $\{011\}$, sowie bei Mikrokristallisationen mehrere nicht hinreichend scharf vermeßbar gewesene Formen $\{0kl\}$ und $\{k0l\}$.

Flächenbeschaffenheit: $\{001\}$ ist infolge der Spaltspuren nach $\{010\}$, infolge der Knickachse nach $[b]$ und der außerordentlich geringen Dicke senkrecht T naturgemäß stets mehr oder weniger stark gewellt und aufgeteilt, weit mehr als $\{001\}$ des *Na*-Salzes. Die wenigen sonst noch makroskopisch beobachtbar gewesenen Formen weisen im allgemeinen deutliche Translationsstreifung auf. Brauchbare Goniometersignale waren demgemäß noch weniger zu erwarten als beim *Na*-Salz. Dennoch gelang eine Vermessung einzelner Flächen der $[a]$ -Zone

$$\begin{aligned} \star (001) - (011) &= 35,5^\circ \pm 1/2^\circ \\ \star (011) - (01\bar{1}) &= 71^\circ \pm 3/4^\circ \\ \star (01\bar{1}) - (00\bar{1}) &= 35,5^\circ \pm 1/4^\circ \\ &\text{das ergibt } c/b = 0,713. \end{aligned}$$

3. Kohäsionseigenschaften.

Ganz ähnlich wie beim *Na*-Salz (vgl. Fig. 1 b). Vorzügliche Gleitbarkeit und Spaltbarkeit nach $\{001\} = T$. Gute Spaltbarkeit nach $\{010\}$. Knickfähigkeit nach $\{100\}$, Knickachse $= [b]$. Infolge dieser vorzüglichen Gleit- und Spaltfähigkeit und infolge der sehr geringen Härte ist auch das *K*-Salz des Ponceau 6 R hochplastisch, leicht verbiegbar, verdrillbar und wegen sofortigen Verschmierens kaum zu pulvern. Hinsichtlich der Pulverdiagramme gilt demgemäß dasselbe, was über das *Na*-Salz gesagt wurde.

4. Optik.

Das *K*-Salz absorbiert etwa dieselben Wellenlängen und entsprechend kräftig, wie das *Na*-Salz. Es kam demgemäß wiederum nur eine mikroskopische Untersuchung dünnster Schüppchen, ergänzt durch Mikrokristallisationen, in Frage.

Schnittlage (001): Die Auslöschung auf (001) = T erfolgt streng parallel den scharfen Spaltrissen nach (010) = $[a]$ und senkrecht dazu. Die konoskopische Betrachtung wies das typische Bild eines Schnittes parallel zur Achsenebene nach mit $n_\alpha \parallel [a]$ und $n_\gamma \parallel [b]$. Senkrecht hierzu, also senkrecht bzw. nahe senkrecht T muß mithin n_β schwingen. Die Absorption war in beiden Auslöschungsstellungen dieses Schnittes stark verschieden und entsprechend intensiv, wie beim Na -Salz. Das gilt zugleich für die Orientierung der Absorptionsachsen und für die Skala der mit der Blättchendicke ansteigenden Absorptionsfarben (s. S. 202).

Schnittlage (010): Durch Wälzen von (001)-Schnitten um $[a]$ wurden (010)-Schnittlagen erzeugt. Sie ergaben: Auslöschung gerade oder praktisch gerade; $n_\alpha' = n_\alpha$ = Richtung der schwächeren Absorption schwingt $\parallel [a]$, $n_\gamma' = n_\beta$ = Richtung der stärkeren Absorption schwingt $\perp T$

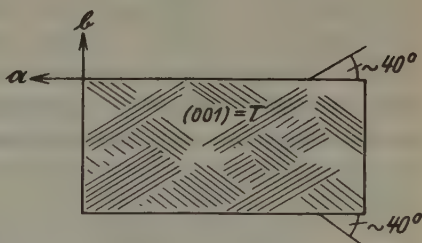
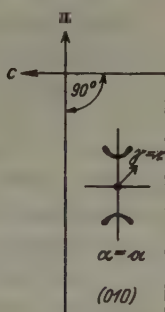


Fig. 5. K -Ponceau; opt. Orientierung in (010).

Fig. 6. K -Ponceau; Zwillinglamellen.

(Fig. 5); n_α etwa 1,65, n_β deutlich $> 1,65$. Die Absorptionsunterschiede in diesem Schnitt sind relativ gering. Konoskopische Bestimmungen ließen sich an ihnen nicht machen.

Im allgemeinen waren die untersuchten Kristallblättchen optisch völlig homogen, z. T. wiesen sie aber deutliche Paramorphosierungserscheinungen entsprechend Fig. 6 auf. Die Blättchenebene war dann feldweise in bis zu 10μ dicke, streng parallele Zwillinglamellen zweier Orientierungen zerfallen, deren jede in sich einheitlich auslöschte. Es handelt sich also um einen orientierten, paramorphen Zerfall der beschriebenen rhombischen Modifikation des K -Salzes in eine weniger hochsymmetrische.

Anhang: Bei Benutzung von Anisöl als Einbettungsflüssigkeit wurde eine Besonderheit beobachtet. Ein kleiner Anteil der Substanz ging in Lösung und aus ihr wurde nach einigen Tagen eine neue Kristallart abgeschieden. Sie bildete kürzere und längere Lineale mit meist flach

rechteckigem, teils fast quadratischem Querschnitt, die, wie Fig. 7 zeigt, morphologisch, wie hinsichtlich ihrer Kohäsions- und Absorptionseigen-

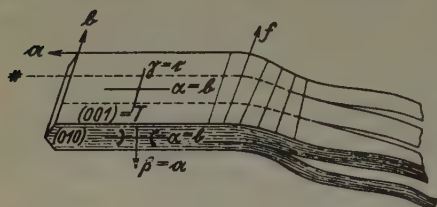


Fig. 7. Unbekannter Ponceauabkömmling.

schaften vom *K*- bzw. *Na*-Salz im mikroskopischen Präparat nicht zu unterscheiden waren. Eigenschaften: Die Auslöschung auf (001) ist streng parallel den Knick- bzw. Spaltspuren. Die Auslöschung auf (010) ist streng gerade, also analog dem *K*-Salz. Optische Orientierung: Achsen-

n_α schwingt	$ [a] = b$	Absorptionsfarbe = kräftig rotbräunlich
n_β „	$ [c] = a$	„ = hellorange
n_γ „	$ [b] = c$	„ = tief schwarzrot.

(001)-Schnitte sind optisch von solchen des *K*- bzw. *Na*-Salzes ohne quantitative Vermessungen überhaupt nicht zu unterscheiden. (010)-Schnitte hingegen verhalten sich absorptionsmäßig völlig abweichend. Ihre Absorptionsachsen sind entgegen der Regel von Babinet orientiert, und die Absorption $|| n_\beta$ ist wesentlich geringer als die $|| n_\alpha$ des beschriebenen *K*- bzw. *Na*-Salzes, während die Absorption $|| n_\alpha$ subjektiv geschätzt etwa gleich stark war wie diejenige von n_β des *Na*- bzw. *K*-Salzes.

Da die vorstehend gekennzeichnete Kristallart nicht so extrem dünnblättrig war, wie die zwei beschriebenen Ponceau-Salze, so ließen ihre Leistchen sich durch Wälzen um die Langachse recht gut aus der üblichen (001)-Lage in die seltenere (010)-Lage überführen und umgekehrt. Das wurde zur Sicherung des abweichenden Absorptionsbefundes auch in vielen Fällen durchgeführt.

Über die chemische Natur dieser Kristallart läßt sich naturgemäß eine klare Aussage nicht machen. Die außerordentliche Ähnlichkeit fast aller kristallographischen Eigenschaften, wie auch der Absorptionsfarben und -Intensitäten, legen jedoch den Gedanken nahe, daß es sich vermutlich um eine andere Modifikation des *K*-Salzes handelt. Doch muß daneben auch an eine etwas stärkere Umbildung des Chemismus infolge des Umkristallisationsprozesses gedacht werden, z. B. an die Bildung eines sauren Salzes bzw. an ein Assoziationsprodukt. Änderung des Hydratwassergehaltes bzw. Verbindungsbildung mit dem Einbettungsmittel dürften hingegen unwahrscheinlicher sein.

5. Feinbau.

Die Herstellung brauchbarer Einkristallaufnahmen erwies sich infolge der außerordentlich geringen Blättchendicke der K -Salzkriställchen als ungleich schwieriger als beim Na -Salz. Insbesondere waren die notwendigen Belichtungszeiten sehr hoch. Dennoch gelang es Schichtlinienaufnahmen um alle drei Hauptrichtungen anzufertigen (Sauter-Kammer, $2R = 63,5$ mm; Cu -Strahlung ohne Filter; 12 mA; 35 kV).

$a = 7,47 \pm 0,1 \text{ \AA}$ (sehr gutes Diagramm; Bel. 8 St.)

b rd. $22,5 \text{ \AA}$ (mäßiges Diagramm; Bel. 12 St.)

c » $16,0 \text{ \AA}$ (» » » 12 »)

Eine Schichtebenaufnahme vom Äquator der a -Zone ergab auch nach 15stündiger Belichtung nur einige wenige, sehr schwache Reflexe, die eine sichere Indizierung noch nicht gestatteten.

Zur Verschärfung der erhaltenen Werte und zur Ermöglichung eines Strukturvergleichs mit dem Na -Salz wurden daher noch Pulveraufnahmen des K -Salzes angefertigt. Die erhaltenen Interferenzen sind in Tabelle III zusammengestellt worden. Sie waren, offenbar als Folge der leichten Deformierbarkeit dieser Kristallart, noch unschärfer und flauer als die des Na -Salzes. Die eingeklammerten Indices wurden wiederum der sehr guten Drehkristallaufnahme um $[a]$ entnommen (s. auch Anmerkung zu Tab. I).

Tabelle III: Kristallponceau 6 R (K -Salz) Pulverdiagramm (Kammern, Strahlungs- und Aufnahmebedingungen genau wie beim Na -Salz, Tabelle I).

Nr.	Intensität	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gefunden	Dreh- diagramm	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ berechnet
1	st	$\sim 5,0$	—	020 = 4,7
2	st	11,85	{ $0kl$ $1kl$	012 = 10,6
3	st	17,0		110 = 11,8
4	stst	23,6	—	121 = 17,6
5	m	31,9	$1kl$	131 = 23,5
6	m (verw.)	39,3	$0kl$	033 = 31,7
7	m	46,9	$1kl$	142 = 38,9
8	stst	53,2	$2kl$	220 = 47,1
9	stst	61,6	$2kl$	212 = 53,1
10	s	69,6	—	240 = 61,4
11	m	98,6	—	242 = 70,4
12	m	112	—	—
13	s	125	—	—
14	m	156	—	066 = 127

u. v. a.

Das Pulverdiagramm läßt also, wie ein Vergleich der Tabellen I und III zeigt, durchaus keine besonders engen Beziehungen zwischen beiden Farbsalzen erkennen. Dennoch sind sie vorhanden, wie die Auswertung der vorstehenden Tabelle mit Hilfe der quadratischen Form ergibt:

$$\sin^2 \theta = 0,01059 h^2 + 0,00118 k^2 + 0,00234 l^2.$$

Das ergibt die folgenden Bestwerte:

$$\begin{aligned} a &= 7,47 \pm 0,1 \text{ \AA}; & V\text{-Zelle} &= 2660 \text{ \AA}^3; & n &= 4,01 \approx 4. \\ b &= 22,4 \pm 0,4 \text{ \AA}; & V\text{-Mol} &= 665 \text{ \AA}^3 \\ c &= 15,9 \pm 0,4 \text{ \AA}; & 6 \text{ Molekel } K_2SO_4 &= 648 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

IV. Strukturvergleich:

Ponceau(K-Salz) — Ponceau(Na-Salz) — K_2SO_4 .

In der folgenden Tabelle sind die für einen Zellenvergleich der zwei Farbstoffsalze und des Kaliumsulfats benötigten Unterlagen zusammengestellt worden:

Tabelle IV (Zellendaten).

	K-Ponceau ($r\hbar$)	Na-Ponceau (mkl)	K_2SO_4 ($r\hbar$)
a (Å)	7,47	8,10	5,76
b (Å)	22,4	20,8	10,05
c (Å)	15,9	14,9	7,46
$\angle \beta$	90°	rd. 90°	90°
V-Zelle (Å ³)	2660	2510	432
V-Mol (Å ³)	665 = 6 · 111	627 = 6 · 104,5	108

1. Strukturvergleich: Ponceau(K-Salz) — Ponceau(Na-Salz).

Die in Tabelle IV wiedergegebene Aufstellung der Farbsalze rechtfertigt sich zweifelsohne bereits durch die sehr engen beiderseitigen makrokristallographischen Beziehungen, wie Wachstums- und Kohäsionshabitus, Anordnung der optischen Bezugsachsen usw. Sie wird weiterhin nahegelegt durch die visuelle Ähnlichkeit der entsprechenden Drehdiagramme und die absolute Größe der Zellenkanten. Nehmen wir die vorstehende Aufstellung beider Farbsalze somit als wohlbegründet an, so folgt aus einem Vergleich der beiderseitigen Zellendimensionen, daß beide Gitter unbeschadet der verschiedenen Symmetrie analoge Schwerpunktsanordnungen besitzen, ohne jedoch im strengen Sinne isostrukturell zu sein. Im Hinblick auf die Zellenänderung beim Ersatz Na-K sind sie aber jedenfalls als »morphotrop« im Sinne Groths (7) anzusprechen, und zwar hat sich der morphotrope Ersatz durchaus »partiell« (8) ausgewirkt, derart, daß die Zelle des Na-

Ponceau nach a verkürzt, nach b und c aber, unter Erhaltung des Achsenverhältnisses c/b , erweitert wurde ($c/b = 0,716$ bzw. $0,713$). Diese Effekte sind natürlich bedingt durch das Zusammenwirken aller 4 Moleküle der Zelle und lassen zunächst noch keinen Schluß auf Formänderungen des einzelnen Moleküls zu. Gewisse Aussagen hierüber lassen sich aber machen, wenn man sich mit Hilfe der chemischen Strukturformel und der bekannten absoluten Abstände der Atome in organischen Molekülen ein ungefähres Bild von Größe und Form des Ponceaumoleküls entwirft und dieses in die Ponceau-Zelle einzuordnen versucht. Hiernach ergibt sich das Grundmolekül (ohne das heteropolar gebundene Alkali und ohne das durch van der Waals'sche Kräfte gebundene Hydratwasser) als flaches Leistchen, dessen Länge etwa 18 \AA und dessen Breite etwa 10 \AA beträgt. Ersterer Wert ist also bereits deutlich größer als die zwei kleineren, letzterer als die kleinste Zellenkante beider Farbstoffzellen. Damit sind gewisse Einordnungsmöglichkeiten bereits ausgeschlossen. Aus dem Morphotropieeffekt ließe sich weiter schließen, daß die Alkaliatome etwa in der Ebene der zwei längeren Molekülachsen gelegen sein dürften. Damit würde sich die folgende, rohe Orientierung des chemischen Moleküls in den Farbstoffzellen ergeben:

Langachse (L)	angenähert	$ [b]$
Breite (B)	»	$ $ der mittleren Zellenkante.
Dicke (Di)	»	$\perp (100)$, d. i. $\sim a$.

L wäre hiernach also Richtung stärkster, B Richtung mittlerer und Di Richtung geringster Lichtbrechung und -absorption.

Eine weitere, rein formal mögliche, sehr enge Beziehung zwischen beiden Farbstoffen ergäbe sich, wenn man a und c einer Zelle vertauscht. In diesem Falle würde praktisch nur eine Zellendimension, nämlich b geändert, so daß man versucht sein könnte, im Sinne von Groth-Bragg den Längenzuwachs dieser Richtung unmittelbar als Längenzuwachs des einzelnen Farbstoffmoleküls infolge des Na - K -Ersatzes auszuwerten. Real-kristallographisch dürfte diese Möglichkeit, die eine Überschreitung der Zellengrenzen verlangt, aber wohl ohne Bedeutung sein, solange man beide Farbsalze vom Blickpunkt normaler Mischbarkeit aus betrachtet (vgl. jedoch 2 und 4).

2. Zellenvergleich: K_2SO_4 -Ponceaurot.

Gemäß Tabelle IV weisen beide Farbsalze sehr enge geometrische Verwandtschaften zur K_2SO_4 -Zelle auf. Die Orientierung der zwei Farbstoffzellen ist hierbei jedoch nicht gleichartig, wie ihre Isomorphiebeziehungen nahelegen würden, sondern a - und c -Achse sind vertauscht. Beide Ver-

wandtschaften können, rein geometrisch betrachtet, wohl als gleich eng angesprochen werden, da die geringen V -Abweichungen bei umgekehrtem Richtungssinn etwa gleich groß und die Achsenbeziehungen bei geeigneter Aufstellung etwa gleich gut sind. Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß das Zellenvolumen des K -Ponceaus bei Verschärfung der Gitterperioden b und c vermutlich kleiner werden und sich dem Volumen der K_2SO_4 -Zelle noch weiter annähern dürfte. Weiterhin spricht die starke K -Vormacht in der Mischlösung und die Beobachtungstatsache, daß auch bei Zumischung von K -Ponceau bzw. reiner Ponceausäure zur K_2SO_4 -Lösung, also bei Abwesenheit von Na in letzterer, gute anomale Mischbildung eintritt, mehr für die Einlagerung eines K -Salzes als eines Na -Salzes. Dennoch ist die Mitbeteiligung von Na -Ionen am Aufbau des anomalen Mischsystems, sofern sie in der Mischlösung vorhanden waren, wegen der weit geringeren Löslichkeit des Na -Ponceaus gegenüber dem K -Ponceau nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen.

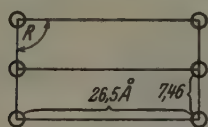
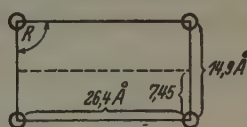
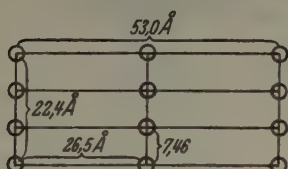
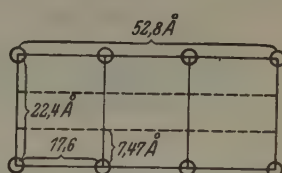
Je nachdem ob vom K - bzw. Na -Salz des Ponceau 6 R als Gastkomponente ausgegangen wird, wäre für sie also eine besondere Orientierung im Trägergitter anzunehmen, und zwar läge im ersteren Falle $[a]$ -Ponceau parallel $[c]$ - K_2SO_4 , in letzterem $[c]$ -Ponceau parallel $[c]$ - K_2SO_4 . Ein K - Na -Mischkristall mit merklichem Anteil beider Komponenten würde zur K_2SO_4 -Zelle somit also ungünstigere Dimensionsbeziehungen aufweisen als die reinen Komponenten (natürlich ließe sich bei der ausgezeichneten Übereinstimmung der beiderseitigen Zellenvolumina auch in diesem Fall eine Zelle guter Übereinstimmung mit schief zu den bisherigen orientierten Achsen finden. Sie wäre indes auszuschließen, einmal weil die Einlagerung der Farbkomponente in die K_2SO_4 -Zelle ausweislich der Ergebnisse des folgenden Abschnittes z. T. achsenparallel erfolgt, zum anderen, weil eine solche Zelle außerordentlich große Achsenperioden und mithin sehr wenig energetische Verknüpfungszentren aufweisen würde.

Wegen der sehr guten Übereinstimmung aller beteiligten Zellerräume müssen bei der fast völligen Gleichheit je eines Zellenachsenpaares von Gastgitter und Trägergitter aber noch zwangsläufig weitere Übereinstimmungen von Identitätsperioden vorhanden sein, die die Beziehungen der zwei restlichen Zellenachsen an Güte weit übertreffen. Das ist auch der Fall, wie die Fig. 8a und b, 9a und b und Tabelle V zeigen.

Die Übereinstimmung der geometrischen Maße der in den vorstehenden Figuren abgebildeten K_2SO_4 -Farbstoff-Netzebenen ist also ganz vorzüglich. In beiden Fällen handelt es sich um sehr niedrig indizierte Netzebenen, also um Perioden, die den kürzest möglichen, den Zellenachsen selber, gleich sind oder sehr nahe kommen. Daß sie dennoch, insbesondere beim

K -Ponceau, recht groß sind, hat seine Ursache in der erheblichen Größe der Achsenlängen selber. Netzebenen bzw. Netzebenenpaare mit derartig guten Übereinstimmungen korrespondierender Gittermaschen sollen als »affin« (4,2) bezeichnet werden.

Die in Fig. 8 und 9 abgebildeten »affinen« Netzebenenpaare sind jedoch keineswegs die einzigen ihrer Art. Es lassen sich unschwer für beide Sub-

Fig. 8a. (230)- K_2SO_4 .Fig. 8b. (120)- Na -Ponceau.Fig. 9a. (230)- K_2SO_4 .Fig. 9b. (101)- K -Ponceau.

stanzpaare noch weitere derartige »affine« Netzebenen finden, deren Identitätsperioden jedoch wesentlich länger oder deren »Affinitätsgrad« nicht ganz so hoch ist. Beispiele hierfür sind die Netzebenenpaare:

(001)- K_2SO_4 — (001)- Na -Ponceau; (120)- K_2SO_4 — (380)- Na -Ponceau; (110)- K_2SO_4 — (340)- Na -Ponceau; (001)- K_2SO_4 — (100)- K -Ponceau; (120)- K_2SO_4 — (043)- K -Ponceau; (130)- K_2SO_4 — (021)- K -Ponceau.

Es bestehen also ganze Zonenbereiche korrespondierender »affiner« Netzebenen. Damit sind die Verwandtschaftsbeziehungen der betrachteten Strukturpartner aber immer noch nicht erschöpft. Zu diesen Zonenbereichen »affiner« Netzebenenpaare treten als Folge der engen Raumbeziehungen weiterhin noch entsprechend nahe übereinstimmende Normalabstände aller »affinen« Netzebenen, wie Tabelle V zeigt. Die betrachteten Substanzpaare weisen also geradezu ideale »pseudoreidimensionale Gitterverwandtschaften« auf und gehören somit zu den vollkommensten Vertretern anomaler Mischsysteme (2, 4). Das findet seinen Ausdruck auch z. B. in der relativen Leichtigkeit ihrer Bildung bzw. Darstellung und zeichnet sie vor solchen aus, bei denen die Verwandtschaftsbeziehungen der dritten Periode mehr und mehr zurücktreten; die damit also allmählich zu den bloßen orientierten Verwachsungen

ohne Befähigung zur Bildung diluter Mischsysteme überleiten (Näheres s. 2, 4). Nach der Einteilung des Verfassers gehört das vorstehende Mischsystem zur Gruppe III der anomalen Mischsysteme, die wie folgt gekennzeichnet wurde (2): Die Zustände der Bindungselektronen (Bindungsart) der Partnergitter sind nicht hinreichend vergleichbar; die Schwerpunktgitter sind »partiell-isomorph«. Die partielle Isomorphie ist gekennzeichnet durch geradezu ideale pseudo-dreidimensionale Zellenbeziehungen. Es liegt ein anomales Mischsystem erster Art vor.

Tabelle V. Netzebenenabstände der in Fig. 8 und 9 abgebildeten »affinen« Netzebenen.

Fläche	Netz- ebenenabstand	Abweichung bezogen auf K_2SO_4
$d_{(230)}\text{-}K_2SO_4$	$4,4 \text{ \AA} = \frac{2}{3} \cdot 6,6$	—
$d_{(031)}\text{-}K\text{-Ponceau}$	$6,7 \text{ \AA}$	+ 1,5 %
$d_{(120)}\text{-}Na\text{-Ponceau}$	$6,4 \text{ \AA}$	— 3,0 %

V. Das Mischsystem.

Da die Isolierung der Gastkomponente wegen der Geringfügigkeit ihrer Menge ($\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{1000}$ %) aussichtslos und überdies wegen des dabei eintretenden Gitter- und z. T. wohl auch Molekülzerfalls zwecklos sein dürfte, so bleibt für die weitere Identifizierung der wahren Gastkomponente nur der Weg eines Eigenschaftsvergleichs des Mischsystems mit den möglichen Gastkomponenten. Wenn also das vorstehend bekannt gemachte *K*-Ponceaugitter wirklich die gesuchte Gastkomponente ist, so müssen sich seine Eigenschaften solchen des Mischsystems zuordnen lassen bzw. es müßte möglich sein, sie im Mischsystem wieder zu erkennen. Für einen solchen Vergleich dürften sich insbesondere die markanten Absorptionseigenschaften eignen. Sie wurden daher einer genaueren Untersuchung unterworfen.

1. Eigenschaften des anomalen Mischsystems.

Es gelangten Makrokristalle (bis einige Millimeter groß) und Mikrokristallisationen zur Untersuchung. Erstere wurden in Gestalt orientierter Schnitte oder mit Hilfe eines U-Tisches untersucht, letztere wurden unter Verwendung eines Heiztisches hergestellt. Den allgemeinen Wachstumshabitus der Makrokristalle nebst eingezeichneten kristallographischen und optischen Bezugsachsen gibt Fig. 10, besondere Ausbildungen der Mikrokristallisationen Fig. 11a—c wieder. In ersterem Falle liegt also ausgeprägte Tendenz zu nadliger Ausbildung nach $[c] = \gamma = I$. Mittellinie und

meist deutliche Neigung zu tafligem Habitus nach (010) vor. In die linke Hälfte des in Fig. 10 wiedergegebenen Mischkristalleistchens wurde die Färbung, so, wie sie sich etwa bei 200facher Vergrößerung darbietet, eingetragen. Die Farbsubstanz ist also, obschon für das unbewaffnete Auge homogen erscheinend, ausgesprochen diskontinuierlich, und zwar unregel-

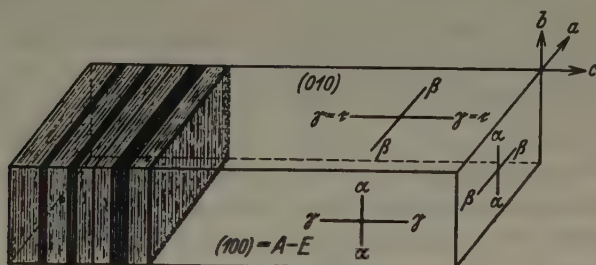


Fig. 10. K_2SO_4 -Leiste mit Farbkomponente.

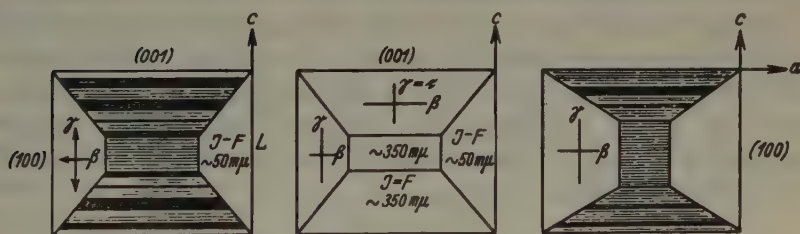


Fig. 11a. (010)- K_2SO_4 , gefärbt.

Fig. 11b. (010)- K_2SO_4 , gefärbt, mit opt. Orientierung.

Fig. 11c. (010)- K_2SO_4 , gefärbt.

mäßig-periodisch in Schichten nach (001) eingebaut. Die Farbschichten sind genau parallel (001) orientiert und meist erstaunlich scharf abgegrenzt. Bei Betrachtung derartiger Partien mit noch stärkerer Vergrößerung werden auch die bei mäßiger Vergrößerung homogen erscheinenden Farbschichten wiederum in streng parallele Unterschichten aufgelöst usw. bis zur Grenze der optischen Auflösbarkeit.

Mit Hilfe eines Heiztisches (Leitz) absichtlich schnell erzeugte Mikrokristallisationen hatten öfter ein Aussehen gemäß Fig. 11a und c. Habitus: extrem taflig nach (010) und leicht nadlig nach $[a]$! (Die Orientierung erfolgte mikroskopisch.) Die Sektoren (001) waren, wie bei den Makrokristallen bereits beschrieben, wiederum unregelmäßig periodisch und schichtig nach (001) gefärbt, wobei die Spuren der Farbschichten nach (001)

auf (010) auch hier meist messerscharf und streng parallel zueinander verliefen. Die Sektoren (100) waren ungefärbt.

Der letzteren Schnittlage scheint eine Abbildung von W. Wenk (9) zu entsprechen, aus der dieser Autor folgert, daß »die Richtung stärkerer Färbung« »Richtung geringeren Wachstums« sei. Die vorstehende Fig. 10 widerspricht dieser Schlußfolgerung jedoch entschieden. Ähnliche viel zu wenig belegte Schlüsse sind über das Trachtproblem anomaler Mischsysteme des öfteren geäußert worden (s. z. B. 3).

Als Orientierung der drei Hauptabsorptionsachsen im Mischsystem wurde gefunden:

Stärkste Absorption $\parallel [c] = \gamma = \text{I. Mittellinie des } K_2SO_4.$

Mittlere Absorption etwa¹⁾ $\parallel [a] = \beta - K_2SO_4.$

Schwächste Absorption etwa¹⁾ $\parallel [b] = \alpha - K_2SO_4.$

Das entspricht also im wesentlichen den Angaben, die bereits W. Wenk (9) hierüber gemacht hat.

Die Absorptionsfarben keilförmig geschliffener Präparate ergaben mit wachsender Schnittdicke genau dieselben Farbnuancen für alle drei Absorptionsrichtungen, die bereits für das bekannt gemachte *Na*-Farbsalz des Ponceau 6 R und damit auch für das *K*-Salz des Ponceau 6 R festgestellt wurden (vgl. S. 202). Da Kaliumsulfat farblos ist, so können diese Absorptionseigenschaften also im wesentlichen nur der eingelagerten Fremdstoffkomponente zugeschrieben werden.

2. Eigenschaftsvergleich: Wirtgitter-Gast-Mischkristall.

Die Brechungswerte für Kaliumsulfat (*rh*) sind (*D*-Licht): $\alpha = 1,494$; $\beta = 1,495$; $\gamma = 1,497$; $\gamma - \alpha = 0,003$ (nach Groth).

Die Doppelbrechung des Kaliumsulfats ist also sehr gering. Die Doppelbrechung der zwei beschriebenen Ponceaufarbstoffe ist aber, wie ihr Pleochroismus, extrem hoch! Wenn eines der letzteren Kristallarten also einigermaßen unverändert im Kaliumsulfatgitter als Gastkomponente vorliegen sollte, so müßte ihre Doppelbrechung sich gegenüber der optisch fast isotropen Wirtsubstanz im Mischsystem bemerkbar machen. Untersucht man demgemäß das Verhalten gefärbter und ungefärbter Partien bzw. Sektoren (z. B. Fig. 11) gleicher Schichtdicke im polarisierten Licht, so

¹⁾ Die weniger stark und unterschiedlich absorbierenden Richtungen *a* und *b* lassen sich räumlich naturgemäß weniger scharf durch mikroskopische Intensitätsschätzung festlegen als das sehr stark absorbierende *c*. Erstere können daher nur angenähert lokalisiert werden, während letztere wohl als streng festgelegt gelten kann.

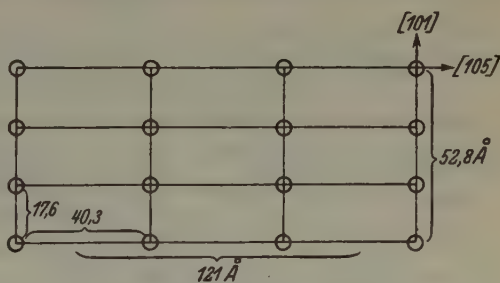
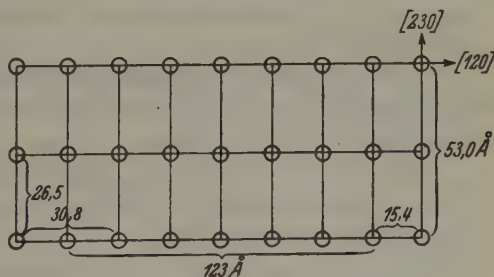
läßt sich der erwartete Effekt auch einwandfrei beobachten. So wurde für die gefärbten Sektoren der Fig. 11a als Interferenzfarbe das lichte Gelborange I. Ordnung = rd. 350μ , für die ungefärbten Sektoren hingegen das mittlere Grau I. Ordnung = rd. 50μ gefunden. Die Absorptionsfarbe in den (001)-Sektoren war hierbei derart schwach, daß sie gegenüber den kräftigen Interferenzfarben gänzlich vernachlässigt werden kann. Der beobachtete Effekt ist also zweifelsohne im wesentlichen auf die Gastkomponente zurückzuführen. Auf gleichem Wege läßt sich weiterhin nachweisen, daß nicht nur die Absorptionsachsen, sondern auch die Bezugsachsen der Brechungswerte der eingelagerten Gastsubstanz im Mischkristallverband Hauptschwingungsrichtungen besitzen, die sämtlich denen des Trägerkristalls parallel bzw. etwa parallel laufen. Damit ist für die Orientierung der Gastkomponente im Trägerkristall eine weitere Angabe gewonnen worden. Für sie gilt also:

a) Ihre Zelle muß hinreichende geometrische Verwandtschaft zur Kaliumsulfatzelle aufweisen. Die möglichen geometrischen Lagen beider Zellen zueinander sind damit festgelegt.

b) Die Absorptionsachsen a und b des Fremdstoffs müssen etwa parallel den Zellenachsen a und b des Kaliumsulfats liegen.

c) Die Richtung stärkster Absorption des Fremdstoffs c muß parallel der c -Achse des Kaliumsulfats liegen.

Damit scheidet das monokline Na -Ponceau trotz nachgewiesener bester geometrischer Zellenbeziehungen zum Kaliumsulfat aus. Aber auch das beschriebene K -Ponceau scheint der Forderung c nicht zu genügen, denn gemäß den gefundenen Zellendaten wurde $[c]$ -Kaliumsulfat parallel $[a]$ - K -Ponceau orientiert. Da die stärkste Absorption des K -Ponceau aber parallel $[b]$ erfolgt, so ist entweder das gefundene K -Ponceau auch noch nicht

Fig. 12a. (001)- K_2SO_4 .Fig. 12b. (010)- K -Ponceau.

ganz die richtige Gastkomponente oder seine Zelle muß noch anders mit der Kaliumsulfatzelle in Beziehung stehen, als bisher angenommen wurde. Vergleicht man demgemäß beide Zellen unter Parallelstellung von *c*-Kaliumsulfat mit *b*-Ponceau, so, wie es die Eigenschaften des Mischsystems verlangen, so ergibt sich tatsächlich wiederum eine entsprechend ideale Zellenverwandtschaft, wie bisher, da *b*-Ponceau sehr genau 3mal so groß ist, wie *c*-Kaliumsulfat (Tab. VI). Da die Volumenbeziehungen beider Zellen durch diese Umorientierung natürlich unangetastet bleiben, so müssen auch bei dieser Aufstellung noch zusätzliche »affine« Netzebenenpaare hohen Affinitätsgrades vorhanden sein. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten:

a) Das oder die »affinen« Netzebenenpaare liegen in der Zone des parallel gestellten und einander zugeordneten Zellenachsenpaares.

b) Das »affine« Netzebenenpaar steht senkrecht auf letzteren (Fig. 12a und b).

Tabelle VI gibt Beispiele für beide Möglichkeiten an:

Tabelle VI.

K_2SO_4 (<i>rh</i>)	<i>K</i> -Ponceau (<i>rh</i>)	Abweichung bezogen auf K_2SO_4
$c = 7,46 \text{ \AA}$	$b = 22,4 = 3 \cdot 7,47 \text{ \AA}$	± 0
a) $[230] = 26,5 = 53 : 2 \text{ \AA}$ $d_{(230)} = 4,4 \text{ \AA} = \frac{2}{3} \cdot 6,6 \text{ \AA}$	$[101] = 17,6 = 52,8 : 3 \text{ \AA}$ $d_{(101)} = 6,7 \text{ \AA}$	$-\frac{1}{3} \%$ $+ 1,5 \%$
$[230] = 26,5 \text{ \AA}$ $d_{(330)} = 4,4 \text{ \AA}$	$[103] = 27,5 \text{ \AA}$ $d_{(103)} = 4,33 \text{ \AA}$	$+ 3,8 \%$ $- 1,4 \%$
b) (001) enthält: $53 \cdot 121 \text{ \AA}^2$	(010) enthält: $52,8 \cdot 123 \text{ \AA}^2$	

Hieraus folgt:

a) Das hier erstmalig dargestellte und beschriebene rhombische *K*-Salz des Ponceau 6R ist wirklich die Gastkomponente des anomalen Mischsystems Kaliumsulfat-Ponceau.

b) Daß statisch betrachtete Verwachsungsgesetz der anomalen Mischpartner ist in den Grundzügen geklärt. Es lautet:

α) *b*-Ponceau parallel *c*- K_2SO_4 .

β) Ein Zonenbereich aus (*hk*0)- K_2SO_4 parallel einem Bereich aus der Zone (*h*01)-Ponceau; (*hk*0) z. B. (230); (*h*01) z. B. (101) bzw. (103). Die genannten, korrespondierenden Netzebenen beider Gitter sind ideal »affin«.

Man kann diese Beziehung, statisch betrachtet, auch so ausdrücken, daß bestimmte Netzebenenausschnitte aus (001)-Kaliumsulfat nahe

ident sind bestimmten Netzebenenausschnitten aus (010)-Ponceau (s. Tab. VI und Fig. 12 a und b).

- γ) Die Normalenabstände der korrespondierenden »affinen« Netzebenen stehen gleichfalls im Verhältnis kleiner, nahe ganzer Zahlen zueinander, d. h. auch die korrespondierenden Zellenräume sind nahezu gleich bzw. polymer-gleich.

Die Gitterbeziehungen beider Partner sind also, wie bereits für die Eisensalmiakgruppe (10) und für das anomale Mischsystem Phthalsäure-Methylrot (4) nachgewiesen, in einem ungewöhnlichen Sinne dreidimensionaler Art. Solche pseudodreidimensionalen Gitterbeziehungen seien als »partiell-isomorph« bezeichnet. Sie haben sich als typisch für anomale Mischsysteme erwiesen (2, 4).

3. Verwachsungsmechanismus.

Gemäß Tabelle VI ergaben sich bei statischer Betrachtung, also unabhängig von den jeweiligen Herstellungsbedingungen, zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten der Verwachsung beider Partner des anomalen Mischsystems, nämlich

a) Das oder die »affinen« Netzebenenpaare liegen jeweils in der Zone der parallel gestellten Achsen beider Partnerzellen.

b) »Affine Netzebenen« sind die auf den parallel-orientierten Zellenachsen senkrecht stehenden Netzebenen, wobei sich ebenfalls verschiedene Möglichkeiten gleicher oder polymer-gleicher Ausschnitte ergeben.

Statisch betrachtet laufen beide Möglichkeiten auf dasselbe hinaus. Wachstumskinetisch können sie jedoch durchaus verschieden sein.

Die Identitätsperioden sind im Falle b nun deutlich größer, d. h. die energetischen Verknüpfungspunkte entsprechend seltener, als im Falle a. Vom Standpunkt der geometrischen Gitterverwandtschaft aus betrachtet, erscheint der Fall a also bevorzugt. Die Untersuchung der Mischkristalle selber hat aber ergeben, daß der Fremdstoffeinbau nach (001)- K_2SO_4 erfolgt ist. Wachstumskinetisch betrachtet muß also der Fall b stark begünstigt sein, d. h. (001)-Kaliumsulfat muß in besonderem Maße keimbildungserleichternd und damit anlagerungsfördernd auf die Ponceaumoleküle der Mischlösung gewirkt haben, d. h. (001)- K_2SO_4 muß das Optimum an anomalen geometrischen und energetischen Gitterbeziehungen darbieten. Damit ergibt sich im Lichte der klassischen Arbeiten von Kossel, Stranski und Vollmer (vgl. 4) wachstumskinetisch das folgende Bild des Einbauprozesses:

Erster Schritt: Adsorption der Ponceau-Moleküle der Mischlösung auf (001)-Kaliumsulfat mit Orientierung der Moleküllangachsen, die ja etwa

parallel $[b]$ -Ponceau verlaufen, $\pm || c\text{-}K_2SO_4$, d. h. Langachsen der Farbstoffmoleküle $\pm \perp (001)\text{-}K_2SO_4$. Da ein K jedes Ponceau-Moleküls vermutlich etwa endständig auf der Langachse der Moleküle aufsitzt, so liegt es nahe, die Verknüpfung der Farbstoffmoleküle mit der Trägerkristallunterlage über gemeinsame K -Netze (K -Simultanebene, 11) anzunehmen.

Nächster Schritt: Bildung von Gittergeraden des Farbstoffs in Richtung des bzw. der kleinsten affinen Identitätsabstände innerhalb (010)-Ponceau (Tab. VI), ev. unter Mitwirkung von $(001)\text{-}K_2SO_4$.

Letzter Schritt wäre schließlich die Aneinanderreihung der Gittergeraden aller möglichen Längen zu kleineren Bereichen vollständiger Ponceaunetzebenen (010).

Selbstverständlich sind alle diese Wachstumsschritte idealisiert angenommen. Sie dürfen in Wirklichkeit gemäß der stets mehr oder weniger überhasteten Bildung anomaler Systeme naturgemäß noch weit weniger ideal verlaufen als der Aufbau prozeß einer homogenen Substanz beim ideal geleiteten Wachstumsvorgang (Kossel, Stranski).

Von besonderem Interesse wäre weiterhin, wie bei allen anomalen Mischsystemen, die Frage nach der Größe der eingebauten homogenen Fremdstoffpartien, d. h. also die Frage nach dem Zeitpunkt und den Ursachen des Abbruches des homogenen Gitterwachstums zu gunsten der Anlagerung der anderen Komponente. Diese Frage nach dem Anlagerungswechsel wurde unter (4, 315) vom Verfasser bereits allgemeiner behandelt. Hierbei wurde gezeigt, daß neben den »affinen« Netzebenen gerade die zusätzlichen Gitterbeziehungen senkrecht zu ihnen charakteristisch sind für anomale Mischkristalle, im Gegensatz zu bloßen gesetzmäßigen Verwachsungen und zugleich entscheidend für die Leichtigkeit der Mischkristallbildung, wie für die Größe der Periode des Anlagerungswechsels. Im vorliegenden Falle ergibt sich in dieser Hinsicht gemäß Tabelle VI:

a) Das Kristallgitter des K -Ponceau ist senkrecht zur einlagernden (001) -Netzebene des K_2SO_4 nach jeweils 3 Identitätsperioden auf $[c]$ -Kaliumsulfat mit diesem »in Phase«, d. h. das Wachstum könnte dann ohne geometrische Störungen durch beide Komponenten homogen fortgesetzt werden.

Das Kristallgitter des K -Ponceau ist innerhalb der (010)-Ebene des K -Ponceau auf $[101]$ nach drei Perioden von $17,6 \text{ \AA}$ und senkrecht dazu, d. h. auf $[105]$ nach drei Perioden von $40,2 \text{ \AA}$ mit der verwachsenden (001) -Netzebene der Kaliumsulfatunterlage »in Phase«. Umgekehrt ist

b) das Kristallgitter des Kaliumsulfats innerhalb (001) nach je vier Identitätsperioden von $30,8 \text{ \AA}$ auf [120] und innerhalb von je zwei Perioden von $26,5 \text{ \AA}$ auf [230] mit der verwachsenden (010)-Ebene des K -Ponceau »in Phase«.

Da das anomale Mischsystem zweifelsohne einen möglichst stabilen Einbau anstrebt und dies der geometrisch geordnetste sein dürfte, so würde sich ergeben, daß die kleinsten Einbaublöckchen der Fremdschubstanz durch die kleinsten »affinen« Identitätsabstände beider Kristallgitter gegeben wären, die die Orientierungsbedingungen für beide Gitter erfüllen. Damit ergäbe sich das kleinste Einbaublöckchen des K -Ponceau zu $53 \cdot 122 \cdot 22,4 = 14480 \text{ \AA}^3$. Denkt man sich also solche Einbaublöckchen oder Vielfache davon in der experimentell verlangten Orientierung in das Kaliumsulfatgitter eingebaut, so würde ein Mischsystem entstehen, daß schwerpunktmäßig nahezu homogen wäre! Ein solcher Verband wäre ausweislich der relativ großen Verwachungsperioden und der dementsprechend spärlichen Verknüpfungszentren recht locker, d. h. die eingelagerte Gastsubstanz dürfte durch den Einbau in das Trägergitter kaum nennenswerte Eigenschaftsänderungen erlitten haben. Die bisherigen Untersuchungen bestätigen diese Schlußfolgerung auch vollkommen. Eine weitere Prüfung dieser Frage durch Absorptionsmessungen ist beabsichtigt, dsgl. eine Ausdehnung der Untersuchungen gemäß (3) durch Variation von Trägerkristall (Wirtkristall) und Molekülbau der Gastkomponente.

VI. Zusammenfassung.

In Weiterführung von Untersuchungen über »anomale Mischkristalle« wurde als Beispiel eines gemischt anorganisch-organischen Mischsystems das klassische Beispiel Kaliumsulfat-Ponceaurot einer ausführlicheren Untersuchung unterzogen. Ergebnisse:

1. Frühere und neuere Untersuchungen ließen vermuten, daß das technisch hergestellte Ponceau 6R der I. G. Farbenindustrie, der relativ guten Kristallbildungsfähigkeit wegen auch Kristallponceau genannt, bereits in recht enger chemischer und struktureller Beziehung zur Gastkomponente (Fremdstoff) des anomalen Mischsystems Kaliumsulfat-Ponceaurot steht. Es wurde daher eingehend makrokristallographisch, röntgenographisch und optisch untersucht. Bruttoformel: $Na_2C_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7H_2O$; spez. Gew. = 1,64 (Schwebemethode); Symmetrie: monoklin, Kristallklasse wahrscheinlich $C_{2h} = 2/m$.

a) Morphologie: Rektanguläre Schüppchen bis Leisten; Flächenbestand: $\{001\}$ = Schuppenebene, $\{010\}$, $\{100\}$ und gelegentlich $\{011\}$; Kohäsionsverhalten: Vorzügliche Gleit- und Spaltbarkeit nach (001); gute

Spaltbarkeit nach (010) und (100); Knickachse (f) = b ; sehr weich und plastisch, daher meist deformiert.

b) Pleochroismus sehr stark; an rd. 1μ dicken Schnitten wurde gefunden c = schwarzrot, b = kräftig bräunlichrot, a = lichtbräunlichrot. Optische Orientierung: $c \parallel n_\gamma = b$; $b \parallel n_\beta, n_\beta/c$ rd. 31° im stumpfen $\angle \beta$; $a \parallel n_\alpha$; Achsenwinkel um 90° ; Achsenebene \perp (010).

c) Schichtlinien-, Schichtebenen- und Pulveraufnahmen ergaben: $a = 8,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$; $b = 20,8 \pm 0,4 \text{ \AA}$; $c = 14,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$; $\angle \beta$ rd. 90° ; V -Zelle = 2510 \AA^3 ; $n = 4$; V -Molekül also $624,5 \text{ \AA}^3$, d. i. recht nahe $6 \cdot V\text{-Mol } K_2SO_4$.

2. Da die chemische Wahrscheinlichkeit und eine vergleichende Betrachtung der Zellenräume eines hypothetisierten K -Ponceau mit K_2SO_4 nahelegten, daß nicht ein Na -Salz, sondern ein K -Salz des Ponceau als Gastkomponente anzunehmen sei, wurde das K -Salz des Ponceau 6 R erstmalig hergestellt und untersucht. Bruttoformel: $K_2C_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7H_2O$; spez. Gew. $\sim 1,64$ (Schwebemethode); Symmetrie: rhombisch. Es kristallisierte wesentlich schlechter und unvollkommener als das analoge Na -Salz.

a) Morphologischer und Kohäsionshabitus ganz analog dem Na -Salz. Dünne bis dünnste, leistenförmige, rektanguläre Blättchen bis zu rd. 1 mm Länge, $\frac{1}{2}$ mm Breite und etwa $\frac{1}{50}$ mm Dicke. Sehr weich und plastisch. Flächenbestand: $\{001\}$ = Blättchenebene, $\{010\}$, $\{100\}$, und gelegentlich $\{011\}$. (001) ist Translations- und Spaltebene, (010) und (100) sind Spalt-ebenen, $[b]$ = Knickachse.

b) Der Pleochroismus entsprach nach Stärke und Absorptionsfarben recht nahe dem des Na -Salzes. Optische Orientierung: $c \parallel n_\gamma = b$; $b \parallel n_\beta = c$; $a \parallel n_\alpha = a$; Achsenebene = (001).

e) Schichtlinien- und Pulveraufnahmen ergaben: $a = 7,47 \pm 0,1 \text{ \AA}$; $b = 22,4 \pm 0,4 \text{ \AA}$; $c = 15,9 \pm 0,4 \text{ \AA}$; V -Zelle = 2660 \AA^3 ; $n = 4$; V -Molekül also 665 \AA^3 , d. i. wiederum recht nahe $6 \cdot V\text{-Mol } K_2SO_4$.

d) Bei Mikrokristallisationen wurde vermutlich eine andere Modifikation dieses K -Salzes gefunden und mikroskopisch z. T. untersucht.

3. a) Ein Vergleich der Zellendaten von Na - und K -Ponceau ergab, daß beide sehr nahe gleiche Schwerpunktsanordnungen aufweisen müssen, ohne allerdings isostrukturell zu sein. Beide Zellen sind jedoch im Sinne Groths »morphotrop«, genauer »partiell-morphotrop«: Verkürzung der Na -Ponceauzelle nach $[a]$, gleichförmige Ausweitung nach $[b]$ und $[c]$.

b) Es wurde mit Hilfe der chemischen Strukturformel und der bekannten absoluten Abstände der Atome in organischen Molekülen ein ungefähres Bild von Größe und Form des Ponceau-Moleküls entworfen und dieses mit der Ponceauzelle parallelisiert. Dabei ergab sich folgende rohe

Orientierung des flach leistenförmigen Moleküls innerhalb der Zelle: Längsachse $\sim || [b]$; Breite $\sim ||$ der mittleren Zellenkante und Dicke $\sim ||$ der kleinsten Zellenkante beider Ponceaufarbstoffe.

4. Ein Vergleich der Zellendaten des Wirtgitters mit jenen der zwei Farbsalze ergab ausgezeichnete wechselseitige Gitterverwandtschaften, wobei jedoch für jedes der Farbsalze eine eigene Orientierung anzunehmen ist. Die Gitterverwandtschaften sind in beiden Fällen »pseudodreidimensional«, sehr vollkommen und etwa gleich gut. Zur Auswahl der wahren Gastkomponente wurden daher die Eigenschaften, und zwar insbesondere die Absorptionseigenschaften des Mischsystems untersucht und herangezogen. Das führte zu folgenden Forderungen für Eigenschaften und Orientierung der Gastkomponente im Kaliumsulfatgitter:

a) Die Absorptionsachsen a und b des eingelagerten Farbstoffs müssen etwa parallel den Zellenachsen a und b des Kaliumsulfats liegen.

b) Die Richtung stärkster Absorption des Fremdstoffs muß parallel bzw. sehr nahe parallel der c -Achse des Kaliumsulfats liegen.

c) Bei einer Einorientierung des Farbstoffs in die Kaliumsulfatzelle gemäß den zwei vorstehenden Forderungen müssen Farbstoffzelle und Wirtzelle hinreichend enge geometrische Verwandtschaften aufweisen.

Versucht man demgemäß die Absorptionsachsen und Zellenachsen der zwei bekannt gemachten Ponceaufarbstoffe in die Kaliumsulfatzelle einzuordnen, so ergibt sich, daß das Na -Ponceau wegen der starken Neigung der Absorptionsachsen a und b zu den Zellenkanten des K_2SO_4 ausscheidet, daß aber K -Ponceau dann bestens allen Forderungen genügt, wenn es so in die Kaliumsulfatzelle hineingestellt wird, daß b -Ponceau parallel c -Kaliumsulfat orientiert wird. Statisches und zugleich wachstums-kinetisch wirksam gewesenes Verwachsungsgesetz ist dann:

$$[c]-K_2SO_4 = 7,46\text{\AA}; b\text{-Ponceau} = 22,4 = 3 \cdot 7,47\text{\AA}.$$

$$\text{Affines Netzebenenpaar: } (001)\text{-}K_2SO_4 = (010)\text{-Ponceau}$$

$$\text{bzw. } (230)\text{-}K_2SO_4 = (101)\text{-} \quad \text{»}$$

Mit dieser widerspruchsfreien Festlegung des statischen und wachstums-kinetischen Verwachsungsgesetzes darf zugleich der Nachweis als erbracht gelten, daß das hiermit erstmals dargestellte und beschriebene rhombische K -Ponceau wirklich die Gastkomponente des anomalen Mischsystems Kalium-Ponceaurot ist.

5. Im Anschluß an frühere allgemeinere Ausführungen (2, 4) wurde ein detailliertes Bild des Verwachsungsmechanismus entworfen und aus den gewonnenen Unterlagen Aussagen über Form, Größe und Einbauart der kleinsten Fremdstoffblöckchen im Kaliumsulfatgitter abgeleitet.

Den Herren Kollegen Prof. Cl. Schöpf bzw. Prof. H. Stintzing bin ich für Präparate und Auskünfte in organisch-chemischen Fragen bzw. für röntgentechnische Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdanke ich den benutzten Heiztisch. Endlich danke ich Herrn cand. chem. W. Noll für Mithilfe bei Herstellung der zahlreichen langdauernden Röntgenaufnahmen.

Schrifttum.

1. R. Marc und W. Wenk, Z. physik. Chem. **68** (1909) 104.
2. A. Neuhaus, Anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung, Angew. Chem. **54** (1941) 525—544.
3. A. Neuhaus, Chemie der Erde **5** (1930) 530.
4. A. Neuhaus, Über die anomale Mischbarkeit organischer Substanzen, Z. Kristallogr. (A) **103** (1941) 297.
5. Beilstein, Neue Aufl. Bd. 16, 301 (System Nr. 2160), dgl. Erg.Bd. **16**, 306.
6. A. Gauthier, Bull. Soc. Chim. **1901**, 379.
7. P. v. Groth, Physikalisch-chemische Kristallographie (1921).
8. A. Neuhaus, Schles. Ges. Vaterl. Kultur 1933, 106, J. Ber. 71.
9. W. Wenk, Z. Kristallogr. **47** (1910) 124.
10. A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) **97** (1937) 28, desgl. (A) **97** (1937) 112.
11. Spangenberg-Neuhaus, Chem. d. Erde **5** (1930) 437.

Darmstadt, den 31. Oktober 1941.

Eingegangen am 3. November 1941.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Zur Struktur der 12-Heteropolyverbindungen.

Von H. O'Daniel, Berlin-Dahlem.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ macht K. F. Jahr einen Vorschlag für den Bau des Einzelmoleküls der 12-Heteropolysäuren, z. B. der 1-Phosphor-12-Wolframsäure $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ oder der Metawolframsäure $H_8[-(W_3O_{10})_4]$, der seiner Meinung nach geeignet erscheint, das Molekülmodell in einen noch weitergehenden Einklang zu bringen mit dem gesamten chemischen, vor allem mit dem hydrolytischen Verhalten dieser interessanten Körper, als dies der Strukturvorschlag von I. F. Keggin²⁾ vermag.

Über unsere, in der zitierten Arbeit K. F. Jahrs bereits mitgeteilten Überlegungen hinaus seien hier noch kurz einige Hinweise gebracht, die diesen modifizierten Strukturvorschlag betreffen.

In dem Modell Keggin's umgeben 12 Wolframatome das zentrale z. B. Phosphoratom derart, daß sie ziemlich genau die Ecken eines Kubooktaeders besetzen, in dessen Zentrum der Phosphor inmitten eines Sauerstofftetraeders seinen Platz hat (Fig. 1). Die Entfernungen $P-W$ und $W-W$ sind also fast gleich (tatsächlich ist $P-W$ wenig größer als $W-W$), und zwar gleich $\sqrt{2}/2$, d. h. gleich der halben Flächendiagonale des raumbestimmenden Würfels. Jedes W selbst ist von 6 O stark verzerrt oktaedrisch umgeben derart, daß 4 verschiedene Arten von O in 4 verschiedenen Entfernungen koordiniert sind: je 2 O sind eckengemeinsam mit 2 Nachbaroktaedern und je 2 O kanten-gemeinsam mit 2 Nachbaroktaedern, 1 O gehört gleichzeitig dem PO_4 -Tetraeder und den 3 WO_6 -Oktaedern einer W_3O_{10} -Gruppe an und schließlich hat 1 O keine Bindung zu anderen Koordinationspolyedern (Fig. 2). Das Wolfratom hat also in seinem Oktaeder eine stark exzentrische Lage.

In dem Modell, das K. F. Jahr vorschlägt, ändern sich diese Verhältnisse in Richtung einer höheren Symmetrie des Moleküls. Jahr dreht jede

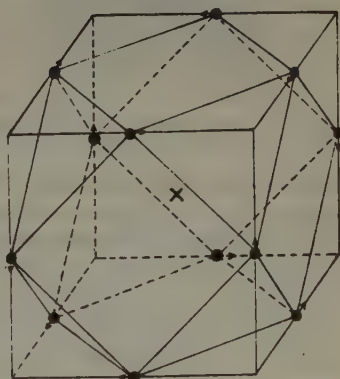


Fig. 1.

1) K. F. Jahr, Über Eigenschaften, Bildungsweise und Struktur der Heteropolyverbindungen. Naturwiss. 29 (1941) 505–514, 528–533.

2) J. F. Keggin, Proc. Roy. Soc. London (A) 144 (1934) 75–100, Nature 131 (1933) 908. Ref.: Strukturbericht III d. Z. Kristallogr., 113–15 und 463–65.

der 4 (W_3O_{10})-Gruppen um die trigonale Achse des zentralen PO_4 -Tetraeders um 60° . Dadurch ergibt sich als erste Folge, daß alle Koordinationsoktaeder untereinander nur noch gemeinsame Kanten haben (Fig. 3), d. h. zu jedem Oktaeder gehören nur mehr 3 verschiedene Arten von O in 3 verschiedenen

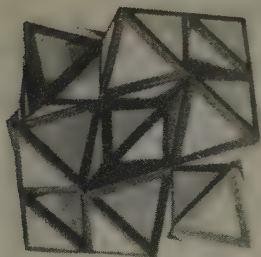


Fig. 2. Modell Keggins, idealisiert.

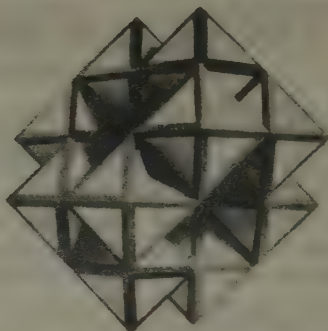


Fig. 3. Modell Jahr, idealisiert.

Entfernungen vom zugehörigen W: 4 O sind kantengemeinsam mit 3 Nachbaroktaedern und liegen wahrscheinlich in einer Ebene mit dem W-Atom, d. h. in den Flächen des raumbestimmenden Würfels des Einzelmoleküls in den 12 zähligen Punktlagen $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{6}$ \bigcirc ; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{6}$ \bigcirc ; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{6}$ \bigcirc ; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{6}$ \bigcirc und $\frac{1}{2} \frac{1}{6} \frac{1}{6}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{6} \frac{1}{6}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{6} \frac{1}{6}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{6} \frac{1}{6}$, $\frac{1}{6} \frac{1}{2} \frac{1}{6}$ \bigcirc ; $\frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{2}$ \bigcirc ; 1 O gehört dem PO_4 -Tetraeder und 3 WO_6 -Oktaedern gemeinsam an und 1 O hat keinerlei weitere Bindung. Eine weitere Folge ist, daß bei Festhalten des Abstandes P—W des Kegginschen Modells der Abstand W—W im

Jahrschen Modell kleiner wird, und zwar im Verhältnis 1:0,85. Dabei besetzen die W-Atome die Ecken eines »Tetrotetraeders«, d. h. eines Achtfächners (verzerrtes Oktaeder) mit 12 Ecken und 18 gleichlangen Kanten (Fig. 4). Die Kantenlänge des raumbestimmenden Würfels aber wird gegenüber dem Kegginschen Modell größer, und zwar im Verhältnis 1:1,28.

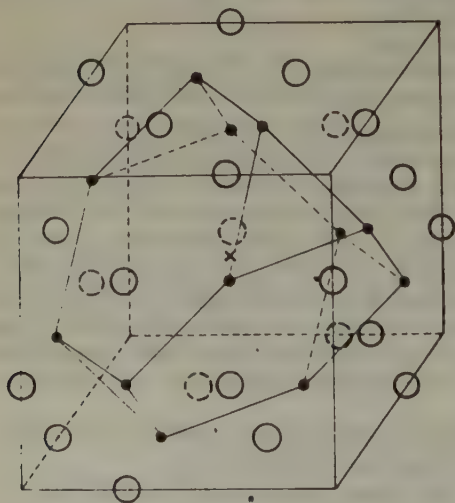


Fig. 4.

Insgesamt ist die zwangsläufige Folge eine wesentlich geringere Verzerrung der WO_6 -Oktaeder und damit eine bessere Annäherung der W-Lage an den Oktaederschwerpunkt. (Die polarisierenden, bzw. kon-

trapolarisierenden Eigenschaften der beteiligten Kationen P und W wirken hier nicht symmetrievermindernd, sondern betreffen nur die Verzerrung der WO_6 -Oktaeder in einer Richtung, d. h. in einer Raumdiagonalen des Oktaeders.) Bezogen auf den raumbestimmenden Würfel des Einzelmoleküls, und nicht auf die Gesamtstruktur, ändern sich die 12zähligen Punktlagen für die W -Atome von $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \bigcirc$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \bigcirc$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \bigcirc$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \bigcirc$ im idealisierten Kegginschen Modell (mit $z = 0$)¹⁾, nach $\frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{2} \bigcirc$, $\frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{2} \bigcirc$, $\frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{2} \bigcirc$, $\frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{2} \bigcirc$ im Jahrschen Modell. Würde man die Abstände $P-W$ und $W-W$ im Verhältnis 1 : 0,85 im neuen Modellvorschlag, der also, wie schon gezeigt, eine weniger dichte Packung der Ionen aufweist, rückwärts in das Kegginsche Modell zu übertragen versuchen, so würden sich dadurch die W -Atome aus ihrer (idealisierten) speziellen Lage $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \bigcirc$ usw. in eine allgemeinere Lage $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{14} \bigcirc$ usw. in Richtung einer Würfelkante entfernen; auch Keggins stellt ja eine geringe Abweichung von der speziellen Lage mit $z = 0,006 = 0,07 \text{ \AA}$ fest. Nur eine unerhebliche Kontraktion des bestimmenden Würfels mit einer Abnahme der Kantenlänge im Verhältnis 1 : 0,995 wäre die Folge. — Unwahrscheinlicher wäre es, den Abstand $W-W$ des Kegginschen Modells in das Jahrsche Modell zu übertragen, weil hierbei sich größere Differenzen ergäben: die Würfelkante würde sich im Verhältnis 1 : 1,5 ändern und der Abstand $P-W$ würde kleiner werden im Verhältnis 1 : 0,83.

Einerseits wird nun durch die von Jahr vorgeschlagene Änderung des Modells die tetraedrische Anordnung der 4 W_3O_{10} -Gruppen zum zentralen PO_4 -Tetraeder, d. h. die Symmetrie T_d des Moleküls durch die Lage der W -Atome noch ausgeprägter, andererseits paßt sich die höhere Eigensymmetrie des Moleküls noch vollständiger in die relativ hohe Symmetrie der Substanz in der Raumgruppe O_h^4 ein. Diese Überlegungen mögen andeuten, worauf bei einer nunmehr notwendigen, neuerlichen strukturellen Prüfung dieser Substanzen wird geachtet werden müssen.

Im Jahrschen Modell ist das zentrale PO_4 -Tetraeder durch die umgebenden WO_6 -Oktaeder in erster Sphäre nicht so „abgedeckt“ wie bei Keggins, so daß sich die Betätigung der Hauptvalenzbindungen der Stammsäure ungehinderter auswirken kann. Es ist ja auffällig, daß bei allen diesen Verbindungen das zentrale Säureanion im allgemeinen die Basizität bestimmt; am leichtesten bilden sich jeweils die Salze, die der Basizität der Stammsäure voll Rechnung tragen.

Berlin-Dahlem, 28. Oktober 1941.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Eingegangen am 10. November 1941.

1) In Strukturbericht III, 114 und 464/65 sind jeweils x und z zu vertauschen!

Erklärungen zu den Bemerkungen von K. Spangenberg.

Von D. Balarew und N. Kolarow, Sofia.

Die Bemerkungen von K. Spangenberg¹⁾ zeigen, daß manche Stellen und Ausdrücke unserer Arbeit »Über das Kristallwachstum III« zwecks allgemeiner Beleuchtung der diskutierten Frage etwas ausführlicher erklärt werden müssen.

Zu 1. Nach unserer Auffassung gibt es streng genommen keine normale Löslichkeit eines Kristallsystems, da die Löslichkeit eines Kristallsystems von der Vorgeschichte des Systems, ob die Löslichkeit von unten oder von oben bestimmt ist, von der Berührung des Systems mit anderen festen Systemen usw. abhängt.

In unserer III. Mitteilung steht: »Falls (also nur bedingt angenommen) die normale, dem klassischen (nicht unserem) Standpunkt entsprechende Löslichkeit 0,0940 ist, ...«

»Wir haben also nicht zwei Löslichkeiten des Gipses, wie K. Spangenberg annimmt, sondern drei verschiedenen« ...; »für verletzte bzw. frische Kristalle allgemein genommen« (siehe Punkt 6, wo wir zeigten, daß die Löslichkeit von unten größer als die Löslichkeit von oben sein kann) »eine dritte, wobei die Abweichung der Löslichkeit von oben und von unten für alte Kristalle von der Löslichkeit frischer Kristalle von ein und derselben Ordnung ist, maximal etwa 1%«. Also haben wir nur bedingt eine normale Löslichkeit angenommen, um einen Ausgangspunkt zur Ausmessung der Größe der Abweichung der Löslichkeit von unten und von oben zu haben.

Nach unserer Auffassung sind alle bisherigen Bestimmungen der Löslichkeit verschiedener Kristallsysteme unbestimmt, da sie ohne Berücksichtigung der Vorgeschichte usw. der festen Systeme ausgeführt sind.

Zu 2. K. Spangenberg erklärt tatsächlich unseren Befund über die Existenz verschiedener Löslichkeiten von oben an erster Stelle durch die größere Löslichkeit der ausfallenden Submikronen, aber er schließt eine Vergrößerung derselben auch durch das Abpipettieren der Submikronen nicht aus; das Abpipettieren würde in der Tat bei Vorhandensein von schwimmenden Submikronen — die Lösung wird ununterbrochen umgerührt — immer stattfinden.

Wir haben nur die letzte Möglichkeit verworfen, weil einerseits, falls wir beweisen könnten, daß keine freien Submikronen in der Lösung, sondern nur frische und alte Makrokristalle bei den Bedingungen unserer Versuche entstehen, die erste Erklärung automatisch fortfällt, andererseits, da der Ausgangspunkt der ersten Erklärung bereits experimentell verworfen ist.

Noch vor 16 Jahren wurde experimentell bewiesen, daß die größere Löslichkeit der kleineren Kriställchen durch die Versuche von Hulett experimentell nicht sicher bestätigt ist²⁾. Später wurde experimentell gezeigt, daß beim Umrühren eines fein zerriebenen Gipspulvers zuerst nicht eine Auflösung der kleineren Kriställchen stattfindet, wie man nach älteren

1) Z. Kristallogr. **103** (1941) 189—191.

2) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme, Dresden 1939, 183.

Auffassungen erwarten muß, sondern eine Peptisierung, eine Entstehung von neuen Kriställchen¹⁾. Endlich wird der Nachweis »sowohl mittels Leitfähigkeitsmessungen, wie auch auf polarographischem Wege erbracht, daß sich ein Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Löslichkeit eines kristallisierten, chemisch und physikalisch reinen Stoffes ($BaSO_4$) nicht nachweisen läßt«²⁾.

Übrigens, sogar wenn freie Submikronen in der Mutterlauge bei unseren in Frage kommenden Versuchen entstehen würden, so würde sich keinesfalls die Löslichkeit des Gipses dadurch vergrößern.

Zu 3. In unserer ganzen Darstellung ist die Rede nur von alten und frischen Kristallsystemen im Sinne von Makrokristallen (nicht Skelette und amorphe Massen) — Verwachsungskonglomerate mit immerhin zueinander orientierten Elementarkriställchen. Um, wie Spangenberg annimmt, für die ganze feinkörnige Substanzmenge (ca. 0,0009 g), abgetrennt auf der Gipskristalloberfläche (138 cm²) während 10 Stunden, die größere — vom klassischen Standpunkt aus — Löslichkeit der schwimmenden Submikronen zu bewahren, müssen die Submikronen ganz locker, wie ein Schwamm, sich aufeinander häufen, und also muß das neue Gebilde als amorphe Masse betrachtet werden. Darum wurde von uns diese Masse nicht als frisches Kristallsystem im Sinne eines Makrokristalls betrachtet und darum wurde diese Masse überhaupt außerhalb unserer Betrachtung gelassen.

Falls wirklich solche schwammförmigen amorphen Massen entstehen würden, wie Spangenberg annimmt, so müßten sie nach klassischer Auffassung bei schnellerer Formierung noch feinkörniger sein und also eine noch größere Löslichkeit in der Mutterlauge behalten. Die Versuche zeigen aber das Umgekehrte, wie dies aus den Tabellen I unserer III. Mitteilung zu ersehen ist.

Zu 4. Das Wesen der Frage bleibt bei der einen und der anderen Ausdrucksweise dasselbe.

Eingegangen am 26. Februar 1941.

1) D. Balarew, Kolloid-Z. **66** (1934) 53.

2) E. Cohen und J. J. Blekkingh jr., Z. physik. Chemie [A] **186** (1940) 257; siehe auch D. Balarew, Kolloid-Z. **96** (1941) 19.

Bücherbesprechungen.

M. v. Laue, **Röntgenstrahl-Interferenzen.** Band VI der Sammlung Physik u. Chemie u. ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen. 367 Seiten mit 120 Fig. und einer Ausschlagtafel. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler 1941. Brosch. RM. 30.—, Leinen RM. 32.—.

Fast dreißig Jahre hat der Erfinder der Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen gewartet, bis er selbst die Feder ergriff, um zusammenzufassen, was wir heute über die Beugung der Röntgenstrahlen im Feinbau der Materie wissen. Sein Buch tritt neben eine ganze Reihe anderer, seit Jahren bewährter Darstellungen, aber ohne deren Wirkungsbereich zu stören. Denn es verfolgt bewußt und unerbittlich ein Ziel, das sich keines der anderen Bücher in diesem Umfang stellen konnte: in strenger Rechnung und doch für jeden ausgebildeten Physiker gut lesbar eine umfassende Theorie der Erscheinungen aufzureißen, möglichst lückenlos oder jedenfalls auf jeden Näherungsbehelf, auf jedes offene Problem hinweisend.

Damit eine solche Darstellung möglich war, bedurfte es freilich einer langen Reifezeit. Denn weder war früher die Beschreibung des Feinbaus der Atome und Gitter genügend entwickelt, — Aussage und Methoden der Quantentheorie mußten erst eine genügend durchgearbeitete Form annehmen, — noch war die dynamische Theorie der Gitterbeugung in ihrer ursprünglichen Ewaldschen Form der Punktoszillatoren einfach genug, um in einem kurzen Lehrbuch auf wenigen Seiten von Grund auf abgehandelt zu werden.

Daß zu dieser Durcharbeitung v. Laue selbst und seine Mitarbeiter in zahlreichen Arbeiten beigetragen haben, verleiht dem Buch seine Lebendigkeit. Daß ferner der Theoretiker Laue von Anfang an in engster Verbindung mit den Experimenten gestanden hat, erlaubt ihm, in die Fülle der Beobachtungsergebnisse hineinzugreifen und die Erörterung durch eine große Zahl von Photogrammen und Meßkurven zu unterstützen. Aber neben diesen Vorzügen liegt der größte Reiz des Buches in der meisterhaften Art, wie das feine Gebäude der Theorie auf Kristallographie, Quantenmechanik und Maxwellgleichungen aufgebaut und verfestigt ist. Jeder einzelne Stein, von den Fundamenten an, ist in sorgfältiger Arbeit behauen; auch schwerhebbare Teile wie Quantentheorie der Dispersion, erst recht in Kantennähe, oder die Begründung des Temperaturfaktors, oder gewisse Teile der Beugungskopplung, sind leicht und durchsichtig eingefügt. Dabei ist größte Straffheit und (soweit sich klare Begriffe damit bilden lassen) Einfachheit erreicht; nur so war es möglich, den umfangreichen Gegenstand in einem verhältnismäßig kleinen Buch abzuhandeln.

Nach einer kurzen Übersicht über die Eigenschaften der Röntgenstrahlen wird deren Beugung behandelt; zuerst am einzelnen Elektron, an Atomen, Molekülen, an Flüssigkeiten, dann als Hauptinhalt des Buchs, an Kristallen. Als »geometrische Theorie« wird zunächst der früher »wellenkinematisch« genannte Standpunkt der bloßen Einfachbeugung entwickelt, der Einfluß der Gitterstörungen auf die Interferenzen betrachtet und schließlich deren »dynamische« Verkopplung im wechselseitigen Energieaustausch

dargestellt. Im einzelnen sei — willkürlich herausgreifend — auf einige Kapitel hingewiesen, die dem Berichtler bemerkenswert erscheinen: Zunächst die ganze, an verstreuten Stellen des Buchs weitergeführte Darstellung der Quantenmechanik der Dispersion und ihr Einbau in die Maxwell'sche Theorie des Gittermediums. Dann das Kapitel über Gitterstörungen geometrischer, chemischer und thermischer Art, das vielen Lesern eine willkommene Klärung und Übersicht bedeuten wird. Interessant ist dabei auch die Erörterung der Nullpunktsunruhe des Gitters, der ein besonderer Paragraph gewidmet ist. Ferner sei die Einführung in die Notwendigkeit der dynamischen Theorie mit Hilfe von Aufhellungslinien und Umweganregung erwähnt, sowie die Erörterung des Köseleffekts, d. h. der Weitwinkelinterferenzen sekundärstrahlender Kristallatome.

Das Buch, dessen äußere Ausstattung der Sammlung Physik und Chemie entsprechend ausgezeichnet ist, enthält anhangsweise eine Erörterung des für äußerste Präzision unentbehrlichen Doppelkristallspektrometers, eine Formelzusammenstellung über Intensitätsfaktoren, eine Geschichtstafel und eine Liste der benutzten Bezeichnungen. Namen- und Sachverzeichnis fehlt selbstverständlich nicht.

Es wird dem Praktiker, der um ein wirkliches Verständnis der Erscheinungen bemüht ist ebenso wertvoll sein wie dem Theoretiker der sich anschickt, auf irgendeinem der behandelten Gebiete weiterzuarbeiten.

E. Fues.

A. E. van Arkel, Reine Metalle. Herstellung, Eigenschaften, Verwendung. Berlin 1939, J. Springer. VII, 574 Seiten, 67 Abb. Geb. 49.80 RM.

Unter Mitwirkung von P. Aßmann, H. Borelius, G. Chaudron, D. J. Daniels, R. Gadeau, W. Geibel, W. Graßmann, C. R. Hayward, G. Jantsch, W. Kroll, K. Lins, D. J. Macnaughtan, R. Müller, P. Rosbaud, L. Schlecht, W. Schopper, J. Spanner, M. Waehlert und H. Winter hat A. E. van Arkel die Daten gesammelt, die von möglichst reinen Metallen bekannt sind. Herstellungsmethoden und Reinheitsgrad werden jeweils zuerst besprochen. Dann erfolgen Angaben über die Kristallstruktur, Ausdehnung, Kompressibilität, spezifische Wärme, Schmelztemperatur, Dampfdruck und Siedepunkt, elektrische, magnetische und mechanische Eigenschaften. Kurz gehalten sind die Abschnitte über das chemische Verhalten und die Verwendung in Legierungen. Das spezifisch kristallphysikalische Verhalten ist nicht ausführlich dargestellt. Zusammenfassungen am Anfang und am Schluß des Werkes erhöhen die Brauchbarkeit dieses wichtigen Nachschlagewerkes.

P. Niggli.

Strukturbericht:

29. Titelsammlung.

(15. August bis 31. Dezember 1941.)

Bearbeitet von G. Menzer, Berlin-Dahlem.

I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

D. Balarew, Die Grenzen der Kosselschen Theorie des Kristallwachstums. *Kolloid-Z.* **96** (1941) 23—24.

O. J. Baltzer, Non-Laue maxima in the diffraction of x-rays from rocksalt. Temperature effect. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 460—465, 4 Fig.

K. Birus, Zur Erklärung der Dielektrizitätskonstantenerhöhung durch Belichtung bei Kristallphosphoren. *Naturwiss.* **29** (1941) 779—780. — *Beziehung zum Gitter.*

B. F. Boardman, The polarization of x-rays from thin targets. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 163 (Vortragsreferat).

M. Born and R. Fürth, The stability of crystal lattices. III. An attempt to calculate the tensile strength of a cubic lattice by purely static considerations. *Proc. Cambridge philos. Soc.* **36** (1940) 454—465, 1 Fig.

M. Born and R. Dh. Misra, On the stability of crystal lattices. IV. *Proc. Cambridge philos. Soc.* **36** (1940) 466—478.

M. Born and K. Sarginson, The effect of thermal vibrations on the scattering of X-rays. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **179** (1941) 69—93.

W. H. Bragg, The diffuse spots in X-ray photographs. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **179** (1941) 51—60, 8 Fig.

W. Bragg, The diffuse spots in X-ray crystal photographs. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **179** (1941) 94—101, 4 Fig., 1 Tafel.

W. L. Bragg, Diffraction of monochromatic X-rays by crystals at high temperatures. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **179** (1941) 61—64, 1 Fig.

R. Brill, Röntgenstrahlen als Hilfsmittel der Forschung in Wissenschaft und Industrie. *Österr. Chemiker-Ztg.* **44** (1941) 202—203 (Vortragsreferat).

R. Brill, Röntgenanalyse der chemischen Bindung. *Chem. u. Ind. (USSR)* **19** (1940) 174—187 (Vortrag) [zit. nach *CZ.* **112** (1941) II 1368].

H. M. O'Bryan, Structure of the *L* absorption of sodium metal and its halides. *Physic. Rev.* [2] **57** (1940) 557 (Vortragsreferat).

R. A. Buckingham, H. S. W. Massey and S. R. Tibbs, A self-consistent field for methane and its applications. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **178** (1941) 119—134, 3 Fig.

S. R. Cook, A radiant energy theory of the absorption of primary x-rays, ionization and photoelectron emission

Physic. Rev. [2] **60** (1941) 158, 169 (Vortragsreferate).

C. G. Darwin, Diffuse reflexions of X-rays by crystals. Proc. Roy. Soc. London [A] **179** (1941) 65—66.

U. Dehlinger, Gleichgewicht und Keimbildung beim Schmelzen und Erstarren. Physik. Z. **42** (1941) 197—203, 4 Fig.

M. J. Druyvesteyn and J. L. Meyering, An approximate calculation of the thermal expansion of solids. I, II. Physica **8** (1941) 851—861, 862—867, 2 Fig. — *Gitterenergie*.

J. W. M. Du Mond, W. K. H. Panofsky and A. E. S. Green, Further experiments concerning the determination of h/e by the short wave-length limit of the continuous x-ray spectrum. Physic. Rev. [2] **60** (1941) 163 (Vortragsreferat).

G. I. Finch, Diffuse reflexions of X-rays by crystals. Proc. Roy. Soc. London [A] **179** (1941) 67—68.

R. Fricke, Über die Feinstruktur von Festkörpern mit Bauelementen kolloider Größe und deren physikalische und chemische Eigenschaften. Die Oberflächenenergie von Flächen, Kanten, Ecken und aktiven Stellen fester Stoffe. Kolloid-Z. **96** (1941) 211—227, 5 Fig. (Vortrag).

W. E. Frye, A determination of the atomic field of bromine from electron scattering. Physic. Rev. [2] **60** (1941) 586—588, 3 Fig.

W. E. Garner, Co-operative activation. Nature [London] **144** (1939) 287. — *Gitterbetrachtung*.

K. Harworth and P. Kirkpatrick, Relative intensities in the nickel continuous x-ray spectrum. Physic. Rev. [2] **60** (1941) 163 (Vortragsreferat).

R. Haul, Zur Berechnung von Oberflächenenergien fester und flüssiger Stoffe. Naturwiss. **29** (1941) 706—707.

K.-H. Hellwege, Über die Fluoreszenz und die Kopplung zwischen

Elektronentermen und Kristallgitter bei den wasserhaltigen Salzen der Seltenen Erden. Ann. Physik [5] **40** (1941) 529—542, 4 Fig.

G. E. M. Jauncey, The extra spots in Laue photographs. Nature [London] **147** (1941) 146.

W. Kleber, Die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe in ihrer petrologischen Bedeutung. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. [A] **1941** 193—206.

W. Klemm, Eduard Zintl zum Gedächtnis. Z. anorg. allg. Chem. **247** (1941) 1—21.

J. S. Koehler, On the dislocation theory of plastic deformation. Physic. Rev. [2] **60** (1941) 397—410, 9 Fig.

D. B. Langmuir and R. B. Nelson, Crystal-structure models for close-packed systems. Rev. sci. Instruments **11** (1940) 295—297, 4 Fig.

M. v. Laue, Neuere Forschungen über die Absorption der Röntgenstrahlen. Angew. Chem. **54** (1941) 378 (Vortragsreferat).

F. J. Llewellyn, Wasser in hydratisierten Verbindungen. Chem. and Ind. **59** (1940) 707—712 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 981].

K. Lonsdale, Diffuse X-ray reflexions. Nature [London] **147** (1941) 481—482, 1 Fig.

K. Lonsdale and H. Smith, Temperature study of x-ray diffraction by diamond. Physic. Rev. [2] **60** (1941) 617—618.

K. Lonsdale and H. Smith, An experimental study of diffuse X-ray reflexion by single crystals. Proc. Roy. Soc. London [A] **179** (1941) 8—50, 11 Fig., 28 Tafeln.

K. Lonsdale and H. Smith, Temperature study of the diffuse X-ray diffraction by diamonds. Nature [London] **148** (1941) 257—258, 1 Fig.

I. Mănescu, Neue Untersuchung des Röntgenspektrums des Elementes 72. Bull. Sect. sci. Acad. roum. **23** (1941)

300—302 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 2294].

H. Möller und H. Neerfeld, Zur Berechnung röntgenographischer Elastizitätskonstanten. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 23 (1941) 97—104, 2 Fig.

A. Neuhaus, Anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung. Angew. Chem. 54 (1941) 527—536, 13 Fig. (Vortrag).

R. Niini, Beitrag zur approximativen Berechnung der Elektronenverteilung und der Energie von Atomen und Ionen. Ann. Acad. Sci. fennicae [A] 52 (1939) Nr. 7, 79 S. [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1711].

R. Niini, Elementare Berechnung von Formeln für die K -, L - und M -Terme der Röntgenspektren. Ann. Acad. Sci. fennicae [A] 55 (1940) Nr. 4, 17 S. [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1591].

E. Orowan, Origin and spacing of slip bands. Nature [London] 147 (1941) 452—453, 1 Fig. — *Translationsstreifen, Beziehung zum Gitter.*

T. H. Osgood und R. B. Bowersox, Neuere Fortschritte in der Physik. News Edit., Amer. chem. Soc. 19 (1941) 33—36 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1589]. — *Röntgenuntersuchung der Diffusion in feste Körper.*

H. W. Peng, Perturbation theory for the self-consistent field. Proc. Roy. Soc. London [A] 178 (1941) 499—505.

H. Perlitz, Gitterkonstante, Atomradien und Valenzelektronenkonzentrationen. Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 20 (1941) 555—557 (Vortrag).

E. W. Pike, Some useful x-ray data. J. appl. Physics 12 (1941) 206—209, 2 Fig. — *Absorptions-Koeffizienten.*

G. D. Preston, Diffuse reflexion of X-rays. Nature [London] 147 (1941) 358—359, 2 Fig.; 147 (1941) 467—471, 3 Fig. (Zusammenfassender Bericht).

G. D. Preston, Anomalous reflexions in X-ray patterns. Proc. Roy. Soc. London [A] 179 (1941) 1—7, 4 Fig.

C. V. Raman und N. S. Nagendra Nath, Quantentheorie der Reflexion und Streuung von Röntgenstrahlen. I. Geometrische Beziehungen. Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 12 (1940) 83—92 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 2907].

C. V. Raman and P. Nilakantan, Classical and quantum reflections of x-rays. Physic. Rev. [2] 60 (1941) 63—64.

G. Rienäcker, Die katalytische Wirksamkeit der Legierungen des Kupfers mit Nickel, Palladium und Platin. Katalytische Untersuchungen. X. Z. Elektrochem. 47 (1941) 805—809, 4 Fig. (Vortrag); Angew. Chem. 44 (1941) 416 (Vortragsreferat). — *Beziehung zur Struktur.*

J. Rottgardt und O. Stierstadt, Kristallbau und elektrische Eigenschaften. Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 20 (1941) 765—771, 789—792, 903—910, 33 Fig.

J. L. Saunderson und O. S. Duffendack, The scattering of electrons from RaE by thin metal foils. Physic. Rev. [2] 60 (1941) 190—197, 9 Fig.

V. Schomaker and D. P. Stevenson, Some revisions of the covalent radii and the additivity rule for the lengths of partially ionic single covalent bonds. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 37—40.

F. Seitz und T. A. Read, Theory of the plastic properties of solids. II. J. appl. Physics 12 (1941) 170—186, 19 Fig.

E. Smick und P. Kirkpatrick, An absolute intensity determination in the continuous x-ray spectrum of nickel. Physic. Rev. [2] 60 (1941) 162—163 (Vortragsreferat).

R. Smoluchowski, Anisotropy of the electronic work function of metals. Physic. Rev. [2] 60 (1941) 661—674, 12 Fig.

S. T. Stephenson, Extended x-ray absorption fine structure in solutions. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 163 (Vortragsreferat).

I. N. Stranski, Über das Verhalten nichtpolarer Kristalle dicht unterhalb des Schmelzpunktes und beim Schmelzpunkt selbst. *Naturwiss.* **29** (1941) 743.

Y. Takagi, Statistical theory of binary alloys. I. *Proc. physico-math. Soc. Japan* [3] **23** (1941) 44—65, 4 Fig.

H. Tertsch, Mineralogisches zum Atombau. *Min.-petr. Mitt.* **53** (1941) 84—87 (Vortrag).

M. Toda, On the theory of fusion. *Proc. physico-math. Soc. Japan* [3] **23** (1941) 252—263, 2 Fig.

D. H. Tomboulion and W. M. Cady, The *L* radiation from sulphur. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 551—553, 1 Fig.

J. H. Van Vleck, Paramagnetic relaxation and the equilibrium of lattice oscillators. *Physic. Rev.* [2] **57** (1940) 570 (Vortragsreferat).

E. J. W. Verwey and P. W. Haayman, Electronic conductivity and transition point of magnetite („ Fe_3O_4 “). *Physica* **8** (1941) 979—987, 2 Fig.—*Beziehung zur Struktur.*

B. L. van der Waerden, Die lange Reichweite der regelmäßigen Atomordnung in Mischkristallen. *Z. Physik* **118** (1941) 473—488, 3 Fig.

C. Wagner, Reaktionen mit festen Stoffen. *Z. Elektrochem.* **47** (1941) 696—704, 6 Fig. (Zusammenfassender Vortrag); *Angew. Chem.* **54** (1941) 414 (Vortragsreferat).

A. F. Wells, Finite complexes in crystals: a classification and review. *Philos. Mag.* [7] **30** (1940) 103—134, 13 Fig.

S. Westin, A graphical method for the calculation of electron scattering curves. *Kongl. norske Vidensk. Selsk., Skr.* **14** (1941) 71—74, 3 Fig. — *Beugung eines Elektrons durch ein kugelsymmetrisches Feld.*

W. J. Yost, Self-consistent field for doubly ionized magnesium. *Physic. Rev.* [2] **57** (1940) 557 (Vortragsreferat).

W. H. Zachariasen, On the theory of temperature diffuse scattering. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 691.

C. Zener, Theory of internal friction introduced by cold working. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 455—457, 1 Fig.

2. Quasikristalline Substanzen.

O. K. Botwinkin, Über den glasartigen Zustand. *Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique* **4** (1940) 600—603 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1481—1482].

A. Dietzel, Strukturchemie des Glases, *Naturwiss.* **29** (1941) 537—547, 7 Fig.

A. Faessler, Untersuchungen zum Problem des metamikten Zustandes. *Z. Kristallogr.* **104** (1942) 81—113, 2 Fig.

E. Jenckel, Physikalische Chemie der Silicatgläser und der glasigen Kunststoffe. *Angew. Chem.* **54** (1941) 475—478, 6 Fig.

K. G. Kumanin, Struktur und Eigenschaften von Gläsern vom Standpunkt der Phasenregel. *Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique* **4** (1940) 588—594 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1713].

S. S. Lu and Y. L. Chang, Structure of vitreous silica. *Nature* [London] **147** (1941) 642—643, 1 Fig.

E. Manegold, Zur Systematik der Gele. *Kolloid-Z.* **96** (1941) 186—210, 14 Fig. (Vortrag).

B. E. Warren, Geometrische Betrachtungen über das Glas. *J. Soc. Glass Technol.* **24** (1940) 159—165 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 986].

3. Flüssigkeiten.

J. Corner and J. E. Lennard-Jones, Critical and co-operative phenomena. VI. The neighbour distribution function in monatomic liquids

and dense gases. Proc. Roy. Soc. London [A] **178** (1941) 401—414, 5 Fig.

C. De Donatis e A. Vespi, Diffrazione di raggi Roentgen in miscugli di liquidi. Nuovo Cimento [N. S.] **17** (1940) 132—138, 3 Tafeln.

J. F. van Elteren, The orientation of watermolecules round charged particles. Proc. nederl. Akad. Wetensch. **44** (1941) 930—932, 5 Fig.

K. Hess, Zähigkeit, Doppelbrechung und Röntgenbild bei strömenden Solen. Z. Ver. deutsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1941** 13—16 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1607].

J. H. Hildebrand, Liquid structure and entropy of vaporization. J. chem. Physics **7** (1939) 233—235.

H. Kiebig, Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Seifenlösungen. Kolloid-Z. **96** (1941) 252—255, 10 Fig. (Vortrag); Angew. Chem. **54** (1941) 397—398, Österr. Chemiker-Ztg. **44** (1941) 207 (Vortragsreferate).

A. A. Lebedew, Die Struktur von Gläsern nach den Daten der Röntgenstrukturanalyse und Untersuchungen der optischen Eigenschaften. Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique **4** (1940) 584—587 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1592—1593].

F. J. Llewellyn, Die Struktur von Wasser und das Wassermolekül. Chem. and Ind. **59** (1940) 619—622 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1940].

N. N., Structure of molecules and aggregates of molecules. Nature [London] **147** (1941) 648—650 (Tagungsbericht).

W. Philippoff, Mechanische Eigenschaften von Seifenlösungen in ihrer Beziehung zur Struktur. Kolloid-Z. **96** (1941) 255—261, 7 Fig. (Vortrag); Angew. Chem. **54** (1941) 398, Österr. Chemiker-Ztg. **44** (1941) 207 (Vortragsreferate).

F. Rogowski, Röntgenstrahlbeugung in flüssigem Äthylalkohol. Röntgen-

strahluntersuchungen an unterkühltem Äthylalkohol. Angew. Chem. **54** (1941) 449 (Vortragsreferat).

H. A. Stuart, Über die molekulare Struktur von Flüssigkeiten. Kolloid-Z. **96** (1941) 149—160, 18 Fig. (Vortrag); Angew. Chem. **54** (1941) 396—397; Österr. Chemiker-Ztg. **44** (1941) 204 (Vortragsreferate).

E. J. W. Verwey, The charge distribution in the water molecule and the calculation of the intermolecular forces. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60** (1941) 887—896, 2 Fig.

4. Apparate und Methodik.

P. Bastien, Die Krystallanalyse mittels Röntgenstrahlen und ihre Anwendungen auf die Metallurgie. Chim. et Ind. **45** (1941) 531—540 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1826].

S. Bezzi, Über die Anwendung des Pattersonschen Analysenverfahrens in der kristallographischen Forschung. Atti Mem. R. Accad. Sci. Lettere Arti Padova [N. S.] **56** (1939/40) 11—27 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 2909].

N. Davidenkow and S. Zobcallo, A new method for x-ray solution of the two-dimensional problem of the theory of elasticity. J. techn. Physik (USSR) **11** (1941) 389—397, 5 Fig., russ.

E. C. Ellwood, Eine röntgenographische Untersuchung der Konstitution von Aluminium-Zinklegierungen hoher Reinheit oberhalb 275°, mit einer Beschreibung einer neuen Hochtemperaturröntgenkamera. J. Inst. Metals **66**, Advance Copy (1940) Nr. 867 10 S. [zit. nach CZ. **111** (1940) I 3372].

H.-K. Görlich, Über die Verwertbarkeit der Debye-Scherrer-Intensitäten zur Strukturbestimmung. Z. angew. Mineral. **8** (1941) 173—182, 5 Fig. — *Einfluß der Orientierung der Pulverteilchen auf die Intensität.*

F. Halla, Einige Besonderheiten von Weißenberg-Aufnahmen höherer Schicht

inien. Z. Kristallogr. **104** (1942) 44—46, 3 Fig.

M. L. Huggins, Photographic Fourier syntheses. J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 66—69, 5 Fig.

R. Jaeger, Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen. Arch. techn. Mess. Lieferung **115** (1941) T. 6—7, 5 Fig.

W. P. Kotow, Röntgenographische Bestimmung von Größe und Form submikroskopischer Kristalle. Bestimmung der effektiven Größe von $Ni(OH)_2$ -Kristallen. Betriebs-Lab. (USSR) **10** (1941) 503—509, 5 Fig., russ.

W. Maier, Reflexkurven von Röntgenstrahlen an Kristallen. Ann. Physik [5] **40** (1941) 85—120, 18 Fig.

G. Menzer, Zur Indizierung von Röntgengoniometer - Aufnahmen. Z. Kristallogr. **103** (1941) 403—414, 8 Fig.

E. A. W. Müller, Die Belastbarkeit von Röntgenröhren. I. Allgemeines. Arch. techn. Mess. Lieferung **116** (1941) T. 30, 1 Fig.; II. Stillstehende Anoden. Arch. techn. Mess. Lieferung **117** (1941) T. 45—46.

R. B. Nelson and D. B. Langmuir, Crystal models for close-packed systems. Physic. Rev. [2] **57** (1940) 559 (Vortragsreferat).

H. Raudenbusch, Messungen der Körnigkeit und des Auflösungsvermögens photographischer Schichten. Physik. Z. **42** (1941) 208—212, 6 Fig. — *Röntgenfilme*.

M. Straumanis, Die Verwendung des räumlichen reziproken Gitters zur Translations- und Raumgruppenbestimmung. Z. Kristallogr. **104** (1942) 18—27, 5 Fig.

B. E. Warren and I. Fankuchen, A simplified correction factor for equi-inclination Weissenberg patterns. Rev. sci. Instruments **12** (1941) 90—91, 2 Fig.

H. v. Wartenberg, Über höhere Chromfluoride (CrF_4 , CrF_5 und CrO_2F_2). Z. anorg. allg. Chem. **247** (1941) 135—146, 5 Fig. — *Füllung von Markröhren*.

A. J. C. Wilson, On the correction of lattice spacings for refraction. Proc. Cambridge philos. Soc. **36** (1940) 485—489, 3 Fig. — *Abweichung vom Bragg'schen Gesetz bei der Pulvermethode*.

R. R. Wilson, A vacuum-tight sliding seal. Rev. sci. Instruments **12** (1941) 91—93, 4 Fig.

W. A. Woster and A. J. P. Martin, Ein Zweikrystall-Weissenberg-Röntgengoniometer. J. sci. Instruments **17** (1940) 83—89 [zit. nach CZ. **111** (1940) I 3753].

5. Beugung von Materiestrahlen an Kristallen.

J. H. Bartlett und R. E. Watson, Die elastische Streuung von schnellen Elektronen durch schwere Elemente. Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **74** (1940) 53—68 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 2173].

D. Beischer, Neuere Methoden zur Erforschung der Struktur kolloider Systeme. Kolloid-Z. **96** (1941) 127—135, 5 Fig. (Vortrag); Angew. Chem. **54** (1941) 396, Österr. Chemiker-Ztg. **44** (1941) 203—204 (Vortragsreferate).

H. Boersch, Beugungsversuche mit sehr feinen Elektronenstrahlen. Fresnel'sche Elektronenbeugung. Angew. Chem. **54** (1941) 450 (Vortragsreferat).

A. Cameron and G. D. Coumoulos, On the electron diffraction of multilayers of esters of fatty acids. I. Proc. Roy. Soc. London [A] **178** (1941) 415—420, 2 Fig.

G. D. Coumoulos and E. K. Rideal, On the electron diffraction of multilayers of esters of fatty acids. II. The structure of multilayers of the esters. Proc. Roy. Soc. London [A] **178** (1941) 421—428, 8 Fig.

K. K. Darrow, Debt of modern physics to recent instruments. II. Rev. sci. Instruments **12** (1941) 53—61, 8 Fig.

H. F. Dunlap and R. N. Little, The scattering of fast neutrons by lead.

Physic. Rev. [2] **60** (1941) 693—701, 3 Fig.

H. E. Farnsworth and W. E. Johnson, Fine structure in the diffraction of low speed electrons. Physic. Rev. [2] **60** (1941) 168 (Vortragsreferat).

M. Fierz, Über Ansätze für die Wechselwirkung von Elektronen mit schweren Teilchen. Helv. phys. Acta **14** (1941) 487—490.

G. I. Finch, Diffuse reflexions of X-rays by crystals. Proc. Roy. Soc. London [A] **179** (1941) 67—68. — *Ähnliche Erscheinung bei der Elektronenbeugung.*

L. H. Germer and A. H. White, Electron diffraction studies of thin films. II. Anomalous powder patterns produced by small crystals. Physic. Rev. [2] **60** (1941) 447—454, 4 Fig. — *Anwendung der Berechnungsmethode für Gasmoleküle auf kleinste Kristalle.*

R. A. Harrington und H. R. Nelson, Elektronenbeugungsuntersuchung von anodischen Filmen. Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **137** (1940) 62—75 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1484].

G. Haß, Korrosion, Passivität und Metallschutz. (Untersuchungen über das Wachstum und den strukturellen Aufbau dünner Oxydschichten auf Aluminium). Verh. dtsh. physik. Ges. [3] **22** (1941) 1—3 (Vortragsreferat).

G. Haß und H. Kehler, Untersuchungen an elektrolytisch erzeugten und getemperten Aluminiumoxydschichten mittels Elektronen-Interferenzen und im Übermikroskop. Kolloid-Z. **97** (1941) 27—35, 18 Fig.

U. Hofmann, A. Ragoßs und F. Sinckel, Die Struktur der Kolloide des feinkristallinen Kohlenstoffes. Kolloid-Z. **96** (1941) 231—237, 2 Fig. (Vortrag); Angew. Chem. **54** (1941) 395—396, Österr. Chemiker-Ztg. **44** (1941) 206 (Vortragsreferate).

K. C. Kar, On the inelastic scattering of a beam of particles by hydrogen and helium. Philos. Mag. [7] **30** (1940) 487—504, 2 Fig.

W. L. Karpow, Anwendung der Elektronographie zur Strukturuntersuchung. Betriebs-Lab. (USSR) **10** (1941) 494—503, 5 Fig., russ.

H. S. W. Massey and C. B. O. Mohr, The polarization of electrons by double scattering. Proc. Roy. Soc. London [A] **177** (1941) 341—357, 2 Fig.

R. Meldau und M. Teichmüller, Zur Morphologie feinsten Bleioxydsublimat. 3. Mitteilung. Z. Elektrochem. **47** (1941) 630—634, 7 Fig.; 4. Mitteilung. Z. Elektrochem. **47** (1941) 634—636, 3 Fig.

G. Möllenstedt und I. Ackermann, Verbesserung der Elektronenoptik für Interferenzversuche. Naturwiss. **29** (1941) 647—648, 3 Fig. — *Weitwinkelaufnahmen.*

R. Morral, Röntgenanalyse von Korrosionsprodukten galvanisierter Bleche. Angew. Chem. **54** (1941) 241 (Vortragsreferat).

H. R. Nelson, An electron diffraction examination of electrolytically polished surfaces. Physic. Rev. [2] **57** (1940) 559—560 (Vortragsreferat).

N. L. Oleson, K. T. Chao and H. R. Crane, The multiple scattering of fast electrons. Physic. Rev. **60** [2] (1941) 378—385, 7 Fig.

J. R. Pierce, Limiting current densities in electron beams. J. appl. Physics **10** (1939) 715—724, 5 Fig.

O. E. Radczewski und H. Richter, Elektronenmikroskopische Untersuchung von Kieselsäuresolen. Kolloid-Z. **96** (1941) 1—7, 9 Fig. — *Elektronenbeugung.*

J. E. Ruedy, Design and performance of an electron diffraction camera. Rev. sci. Instruments **11** (1940) 292—295, 6 Fig.

G. Ruthemann, Diskrete Energieverluste schneller Elektronen in Festkörpern. *Naturwiss.* **29** (1941) 648.

L. I. Schiff, Total atomic scattering cross sections for fast electrons. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 174 (Vortragsreferat).

Sh. Shirai, Orientation of *Mo* crystals deposited on *NaCl* crystal. *Proc. physico-math. Soc. Japan* [3] **23** (1941) 12—18, 8 Fig.

F. Wecker, Neue Messungen der Absorption, Rückdiffusion und Sekundärstrahlerregung mittelschneller Kathodenstrahlen in Aluminium und Gold. *Ann. Physik* [5] **40** (1941) 405—424, 10 Fig.

M. D. Whitaker and W. C. Bright, Total and scattering cross sections for slow neutrons. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 155.

T. R. Wilkins, Scattering of protons by magnesium and aluminum. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 365—373, 6 Fig.

6. Beugung von Materiestrahlen an Flüssigkeiten und Gasen.

W. E. Frye, A determination of the atomic field of bromine from electron-scattering. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 586—588, 3 Fig.

O. Hassel und A. Pettersen, Strukturformel und räumlicher Aufbau der Moleküle von Phosphoresquisulfid (*P₄S₃*). *Tidsskr. Kjemi, Bergves., Metallurgi* **1** (1941) 57—59 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 3159].

O. Hassel und T. Taarland, Die Molekülstruktur einiger Äthylenderivate, bestimmt durch Elektronenbeugungsversuche in Dämpfen. *Tidsskr. Kjemi Bergves.* **20** (1940) 152—153 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1002].

A. L. Hughes and T. Enns, The velocities of electrons in hydrocarbon bonds. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 345—350, 3 Fig.

L. Pauling and A. W. Laubengayer, The alkyls of the third group

elements. II. The electron diffraction study of indium trimethyl. *J. Amer. chem. Soc.* **63** (1941) 480—481, 1 Fig.

A. L. G. Rees, Neue Beiträge der Elektronenbeugung zu der Chemie der Moleküle im gasförmigen Zustand. *Chem. and Ind.* **59** (1940) 685—689 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 2176].

F. Rogowski, Strukturbestimmung von Molekülen im Gaszustand durch Elektroneninterferenzen. *Angew. Chem.* **54** (1941) 450 (Vortragsreferat).

R. G. Sachs and E. Teller, The scattering of slow neutrons by molecular gases. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 18—27, 1 Fig.

H. Spöner and E. Teller, Electronic spectra of polyatomic molecules. *Rev. mod. Physics* **13** (1941) 75—170, 24 Fig.

7. Elektronenoptik.

M. v. Ardenne, Ergänzung zu den Arbeiten „Zur Prüfung von kurzbreitigen Elektronenlinsen“ und „Über ein 200 kV-Universal-Elektronenmikroskop mit Objektabschattungsvorrichtung“. *Z. Physik* **118** (1941) 384—388, 3 Fig.

M. v. Ardenne, Elektronen-Übermikroskopie lebender Substanz. *Naturwiss.* **29** (1941) 521—523, 2 Fig.

M. v. Ardenne, Über Versuche zur Sichtbarmachung molekularer Rauigkeiten an gegen die Gitterebenen geneigt verlaufenden Kristallkanten im Universal-Elektronenmikroskop. *Naturwiss.* **29** (1941) 780—781, 2 Fig.

M. v. Ardenne, Die Anwendung des Objektträger-Vibrators zur Herstellung von Emulsionen. *Angew. Chem.* **54** (1941) 144—146, 7 Fig.

M. v. Ardenne und H. Friedrich-Freksa, Die Auskeimung der Sporen von *Bacillus vulgatus* nach vorheriger Abbildung im 200 kV-Universal-Elektronenmikroskop. *Naturwiss.* **29** (1941) 523—528, 6 Fig.

M. v. Ardenne und U. Hofmann, Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen über die Struktur von Rußen. *Z. physik. Chem. [B]* **50** (1941) 1—12, 4 Fig.

D. Beischer, Neuere Methoden zur Erforschung der Struktur kolloider Systeme. *Kolloid-Z.* **96** (1941) 127—135, 5 Fig. (Vortrag); *Angew. Chem.* **54** (1941) 396, *Österr. Chemiker-Ztg.* **44** (1941) 203—204 (Vortragsreferate).

F. Borgnis, Zur Phasenfokussierung geradlinig bewegter Elektronenstrahlen. *Verh. dtsh. physik. Ges.* [3] **22** (1941) 16—17 (Vortragsreferat).

F. Borgnis und E. Ledinegg, Phasenfokussierung höherer Ordnung durch ein Zwei-Linsensystem. I. *Z. techn. Physik* **22** (1941) 141—148, 8 Fig.; II. *Z. techn. Physik* **22** (1941) 239—243, 3 Fig.

B. v. Borries, Über die Untersuchung elektronenbestrahlter Metalloberflächen mit dem Übermikroskop. *Verh. dtsh. physik. Ges.* [3] **22** (1941) 10—11, *Angew. Chem.* **54** (1941) 131—132 (Vortragsreferate).

K. K. Darrow, Debt of modern physics to recent instruments. II. *Rev. sci. Instruments* **12** (1941) 53—61, 8 Fig.

J. Dosse, Über optische Kenngrößen starker Elektronenlinsen. *Z. Physik* **117** (1941) 722—753, 15 Fig.

J. Dosse und H. v. Schelling, Über die Intensitätsverteilung in Elektronenstrahl-Querschnitten. *Physik. Z.* **42** (1941) 399—405, 6 Fig.

O. Eisenhut, Das Bild der Cellulose im Elektronenmikroskop. *Angew. Chem.* **54** (1941) 287 (Vortragsreferat).

W. Eitel, Neuere Ergebnisse der Erforschung der Zemente. *Angew. Chem.* **54** (1941) 185—192, 19 Fig.

E. Franz, L. Wallner und E. Schiebold, Beitrag zur Deutung übermikroskopischer Aufnahmen von Faserpräparaten. *Kolloid-Z.* **97** (1941) 36—37, 2 Fig.

R. Fricke, Über die Feinstruktur von Festkörpern mit Bauelementen kolloidaler Größe und deren physikalische und chemische Eigenschaften. Die Oberflächenenergie von Flächen, Kanten, Ecken und aktiven Stellen fester Stoffe. *Kolloid-Z.* **96** (1941) 211—227, 5 Fig. (Vortrag); *Angew. Chem.* **54** (1941) 395, *Österr. Chemiker-Ztg.* **44** (1941) 205 (Vortragsreferate). — $FeOOH$, Fe_2O_3 .

R. Fricke, Über eine vergleichende Untersuchung von Teilchengröße und Teilchenform einer thermischen Umwandlungsreihe mit Hilfe von Röntgenstrahlen und dem Elektronenmikroskop. *Angew. Chem.* **54** (1941) 361—362 (Vortragsreferat). — $FeOOH$, Fe_2O_3 .

R. Fricke, Th. Schoon und W. Schröder, Eine gleichzeitige röntgenographische und elektronenmikroskopische Verfolgung der thermischen Umwandlungsreihe $\gamma\text{-FeOOH}$ — $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ — $\alpha\text{-Fe}_2O_3$. *Z. physik. Chem. [B]* **50** (1941) 13—22, 6 Fig.

W. Glaser und E. Lammel, Für welche elektromagnetischen Felder gilt die Newtonsche Abbildungsformel? *Ann. Physik* [5] **40** (1941) 367—384.

R. Haefler, Feldelektronenmikroskopische Beobachtungen an Wolframspitzen. *Z. Kristallogr.* **104** (1942) 1—10, 4 Fig.

G. Haß, Korrosion, Passivität und Metallschutz. (Untersuchungen über das Wachstum und den strukturellen Aufbau dünner Oxydschichten auf Aluminium). *Verh. dtsh. physik. Ges.* [3] **22** (1941) 1—3 (Vortragsreferat).

G. Haß und H. Kehler, Untersuchungen an elektrolytisch erzeugten und getemperten Aluminiumoxydschichten mittels Elektronen-Interferenzen und im Übermikroskop. *Kolloid-Z.* **97** (1941) 27—35, 18 Fig.

□ P. Hatschek, Optik des Unsichtbaren. Eine Einführung in die Welt der Elektronen-Optik. 3. Aufl. Stuttgart:

Franckh 1941, 149 S. [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1715].

J. Hillier, A discussion of the fundamental limit of performance of an electron microscope. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 743—745.

E. Houdremont, P. Klinger und G. Blaschczyk, Ein neues elektrolytisches Isolierungsverfahren zur Bestimmung des Eisenkarbids. *Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber.* **4** (1941) 311—328, 10 Fig.

H.-W. Koch, Teilchengröße und Teilchengestalt in Goldsolen. (Vergleichende Untersuchungen mit dem Übermikroskop und dem Spaltultramikroskop). *Z. Elektrochem.* **47** (1941) 717—721, 8 Fig.

H.-W. Koch, Teilchengröße und Teilchenform der *Au*-Partikel in Goldsolen nach Zsigmondy. *Angew. Chem.* **54** (1941) 200 (Vortragsreferat).

L. Koch und A. Lehmann, Übermikroskopische Untersuchung von geglätteten Aluminiumoberflächen. *Aluminium* **23** (1941) 304—309, 4 Fig.

H. Mahl, Übermikroskopische Beobachtungen an Aluminium-Ätzstrukturen. *Zbl. Mineral., Geol., Paläont. [A]* **1941** 182—192, 10 Fig.

H. Mahl, Elektronenstrahlsschäden bei übermikroskopischen Untersuchungen an Zellulosefasern. *Kolloid-Z.* **96** (1941) 8—10, 7 Fig.

R. Meldau und M. Teichmüller, Zur Morphologie feinsten Bleioxydsublimat. 3. Mitteilung. *Z. Elektrochem.* **47** (1941) 630—634, 7 Fig.; 4. Mitteilung. *Z. Elektrochem.* **47** (1941) 634—636, 3 Fig.

E. W. Müller, Abreißen adsorbierter Ionen durch hohe elektrische Feldstärken. *Naturwiss.* **29** (1941) 533—534, 5 Fig.

N. N., Kathodenstrahlen und ihre Anwendungen. *Electr. Engr.* **10** (1940) 180—183 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 2528].

T. H. Osgood und R. B. Bowersox, Neuere Fortschritte in der Physik. *News Edit., Amer. chem. Soc.* **19** (1941) 33—36 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1589].

J. Picht, Bild- und Ablenkfehler, die bei der elektrischen Ablenkung (konstanter bzw. variabler Ablenkspannung) von Elektronenstrahlbündeln auftreten können. *Angew. Chem.* **54** (1941) 450 (Vortragsreferat).

O. E. Radczewski und H. Richter, Elektronenmikroskopische Untersuchung von Kieselsäuresolen. *Kolloid-Z.* **96** (1941) 1—7, 9 Fig.

A. Recknagel, Theorie des elektrischen Elektronenmikroskops für Selbststrahler. *Z. Physik* **117** (1941) 689—708, 1 Fig.

G. Riedel und H. Ruska, Übermikroskopische Bestimmung der Teilchenzahl eines Sols über dessen aerodispersen Zustand. *Kolloid-Z.* **96** (1941) 86—96, 20 Fig.

A. Rose, A mechanical model for the motion of electrons in a magnetic field. *J. appl. Physics* **11** (1940) 711—717, 10 Fig.

J. W. Schade, Physics in the manufacture and use of rubber. *J. appl. Physics* **12** (1941) 2—11, 10 Fig.

O. Scherzer, Die unteren Grenzen der Brennweite und des chromatischen Fehlers von magnetischen Elektronenlinsen. *Z. Physik* **118** (1941) 461—466.

L. I. Schiff, Total atomic scattering cross sections for fast electrons. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 174 (Vortragsreferat).

Th. Schoon und E. Beger, Einfluß von Trägerstruktur und Herstellungsverfahren auf *Pt*-Katalysatoren. *Z. physik. Chem. [A]* **189** (1941) 171—182, 16 Fig.; *Angew. Chem.* **54** (1941) 200 (Vortragsreferat).

Th. Schoon und H. Klette, Der Aufbau typischer Adsorbentien. *Naturwiss.* **29** (1941) 652—653, 5 Fig.

Th. Schoon und H.-W. Koch, Untersuchungen über Kautschukfüllstoffe.

Angew. Chem. 54 (1941) 200 (Vortragsreferat).

L. Wallner, Strukturprobleme von Fasern auf Grund neuer Ergebnisse der

Röntgenographie und Übermikroskopie. Angew. Chem. 54 (1941) 464 (Vortragsreferat).

II. Spezieller Teil.

I. Elemente. Legierungen.

K. W. Andrews and W. Hume-Rothery, On the α/β brass type of equilibrium. Proc. Roy. Soc. London [A] 178 (1941) 464—473, 2 Fig. — *Gitterkonstanten* (Präzisionsmessungen): Cu, Cu-Zn, Cu-In, Cu-Sn, Cu-Ga, Cu-Al.

M. Arbuzov and G. Kurdjumow, Orientation of Fe_3C crystals in tempered steel. J. techn. Physik (USSR) 11 (1941) 412—416, 6 Fig., russ.

M. v. Ardenne und U. Hofmann, Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen über die Struktur von Rußen. Z. physik. Chem. [B] 50 (1941) 1—12, 4 Fig. — *Korngrößen*.

V. Arkharov, Connection between the scale structure and the velocity of oxidation of low alloyed steels at high temperatures. J. techn. Physik (USSR) 11 (1941) 833—837, 1 Fig., russ. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen*.

Ch. S. Barrett and A. H. Geisler, Atomic distribution in aluminum-silver alloys during aging. J. appl. Physics 11 (1940) 733—739, 12 Fig. — *Laue-Aufnahmen*.

A. J. Bradley und G. S. Seager, Eine röntgenographische Untersuchung der Kobalt-Aluminiumlegierungen. J. Inst. Metals 64 (1939) 81—91 [zit. nach CZ. 111 (1940) I 2909].

A. J. Bradley und A. Taylor, Eine röntgenographische Untersuchung der aluminiumreichen Eisen-Nickel-Aluminiumlegierungen nach langsamem Abkühlen. J. Inst. Metals 66, Advance Copy, Nr. 864 (1940) 13 S. [zit. nach CZ. 111 (1940) I 3372].

W. H. Bragg, The diffuse spots in X-ray photographs. Proc. Roy. Soc.

London [A] 179 (1941) 51—60, 8 Fig. — *Diamant*.

W. Bragg, The diffuse spots in X-ray crystal photographs. Proc. Roy. Soc. London [A] 179 (1941) 94—101, 4 Fig., 1 Tafel. — *Diamant*.

G. Brauer, Die Oxyde des Nioba. Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941) 1—31, 4 Fig. — *Nb, Gitterkonstante*.

R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, Bemerkung zu einer Arbeit von A. Brager und H. Shdanov über die Natur der chemischen Bindung in Graphit und Bornitrid. Naturwiss. 29 (1941) 784.

A. Brjukhanov, The development of texture in iron and steel sheets at rolling and recrystallization. J. techn. Physik (USSR) 11 (1941) 519—524, 2 Fig., russ. — *Röntgenaufnahmen*.

H. H. Chiswick und R. Hultgren, Röntgenographische Untersuchung der Legierungen des Silbers mit Blei, Wismut und Thallium. Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 137 (1940) 442—446 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1368].

U. Dehlinger, Legierungschemische Fragen. Angew. Chem. 54 (1941) 239 (Vortragsreferat).

A. Dember und A. Goetz, X-ray studies of magnesium single crystals at low temperatures. Physic. Rev. [2] 60 (1941) 162 (Vortragsreferat).

K. L. Dreyer und H. J. Seemann, Preßeffekt und Rekristallisation von Duralumin mit verschiedenem Mangan-gehalt. Aluminium 23 (1941) 437—445, 25 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

M. J. Druyvesteyn und J. L. Meyering, Elastical constants in the

system Cu-Zn. *Physica* 8 (1941) 1059—1074, 6 Fig. — *Laue-Aufnahmen*.

P. Ehrlich, Lösungen von Sauerstoff in metallischem Titan. *Z. anorg. allg. Chem.* 247 (1941) 53—64, 5 Fig. — *Gitterkonstanten*.

E. C. Ellwood, Eine röntgenographische Untersuchung der Konstitution von Aluminium-Zinklegierungen hoher Reinheit oberhalb 275°, mit einer Beschreibung einer neuen Hochtemperaturröntgenkamera. *J. Inst. Metals* 66, Advance Copy Nr. 867 (1940) 10 S. [zit. nach CZ. 111 (1940) I 3372].

R. Fricke, Über die Oberflächenenergie von Metallkristallen. *Angew. Chem.* 54 (1941) 362 (Vortragsreferat). — *Röntgenaufnahmen: Teilchengröße von Au*.

E. Gebhardt, Über den Aufbau und die Volumenänderungen der Zink-Kupfer-Aluminium-Legierungen. IV. Die Ursachen der Volumenänderungen und ein Verfahren zur Erzielung der Maßhaltigkeit. *Z. Metallkunde* 33 (1941) 297—305, 21 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

E. Gebhardt, Über die Teilsysteme des Zinks mit Titan und Zirkon. *Z. Metallkunde* 33 (1941) 355—357, 8 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

E. Gebhardt, Über die Ursache der Volumenänderungen und ein Verfahren zur Erzielung der Maßbeständigkeit der Kupfer und Aluminium enthaltenden Zinklegierungen. *Angew. Chem.* 54 (1941) 220—221 (Vortragsreferat). — *Röntgenaufnahmen*.

E. Gepstein, I. Lukov and L. Palatnik, Determination of the thickness of electrolytic coatings. II. Prüfung der röntgenographischen Methode. *J. techn. Physik (USSR)* 11 (1941) 525—531, 9 Fig., russ. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen*.

L. H. Germer and A. H. White, Electron diffraction studies of thin films. II. Anomalous powder patterns produced by small crystals. *Physic.*

Rev. [2] 60 (1941) 447—454, 4 Fig. — *Cu*.

H.-K. Görlich, Über die Verwertbarkeit der Debye-Scherrer-Intensitäten zur Strukturbestimmung. *Z. angew. Min.* 3 (1941) 173—182, 5 Fig. — *Mg*.

N. P. Goss, Untersuchung der Gitterstörung in plastisch deformiertem α -Eisen. *Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr.* 140 (1940) 337—352 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 2176].

M. Goto und H. Asada, Untersuchung über den Mechanismus der Zementation von Nickel mit Molybdän. *Japan Nickel Rev.* 8 (1940) 168—200, engl. [zit. nach CZ. 112 (1941) II 2412—2413]. — *Röntgenaufnahmen*.

R. A. Harrington und H. R. Nelson, Elektronenbeugungsuntersuchung von anodischen Filmen. *Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr.* 137 (1940) 62—75 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1484].

G. Haß und H. Kehler, Untersuchungen an elektrolytisch erzeugten und getemperten Aluminiumoxydschichten mittels Elektronen-Interferenzen und im Übermikroskop. *Kolloid-Z.* 97 (1941) 27—35, 18 Fig.

U. Hofmann, A. Ragoss und F. Sinkel, Die Struktur der Kolloide des feinkristallinen Kohlenstoffes. *Kolloid-Z.* 96 (1941) 231—237, 2 Fig. (Vortrag); *Angew. Chem.* 54 (1941) 395—396, *Österr. Chemiker-Ztg.* 44 (1941) 206 (Vortragsreferate). — *Röntgen- und Elektronenaufnahmen*.

G. F. Hüttig, Der Verlauf der Fritungsvorgänge in Kupferpulvern. *Z. anorg. allg. Chem.* 247 (1941) 221—248, 10 Fig.

S. Kiuti, Röntgenographische Untersuchung einer neuen α' -Phase in dem magnetischen ternären Eisen-Nickel-Aluminiumsystem. *Japan Nickel Rev.* 9 (1941) 78—104, engl. [zit. nach CZ. 112 (1941) II 2413].

W. Klemm und G. Mika, Über das Verhalten der Erdalkalimetalle zuein-

ander. Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941) 155—166, 5 Fig. — *Gitterkonstanten*.

F. Körber, A. Eichinger und H. Möller, Verhalten gestauchter Metalle bei Zugbeanspruchung. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 23 (1941) 123—133, 36 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

W. Köster, Über den Aufbau und die Volumenänderungen der Zink-Kupfer-Aluminium-Legierungen. III. Übersicht über den Gleichgewichtsverlauf im System Kupfer-Aluminium-Zink. Z. Metallkunde 33 (1941) 289—296, 36 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

W. Köster, Der gefügemäßige und strukturelle Aufbau des Systems Zink-Kupfer-Aluminium. Angew. Chem. 54 (1941) 220 (Vortragsreferat).

W. Köster und K. Moeller, Über den Aufbau und die Volumenänderungen der Zink-Kupfer-Aluminium-Legierungen. I. Die Aufteilung der Konzentrationsebene bei 350°. Z. Metallkunde 33 (1941) 278—283, 27 Fig.; II. Der Zusammenhang von $CuAl$ mit der ternären Kristallart. Z. Metallkunde 33 (1941) 284—288, 12 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

A. Komar und S. Sidorov, Distribution of atoms in $AuCu_3$ alloy and the Hall constant. J. techn. Physik (USSR) 11 (1941) 711—713, 1 Fig., russ. — *Ordnungsvorgang*.

O. Kubaschewski, Zur Thermochemie von Legierungen. IX. Über die Bildungswärme einiger Legierungen und den Zusammenhang zwischen Wärmetönung und Raumschwindung bei der Legierungsbildung. Z. Elektrochem. 47 (1941) 623—630, 2 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

G. Leclerc und A. Michel, Herstellung und Eigenschaften der hexagonalen Form des Nickels. Japan Nickel Rev. 8 (1940) 265—267 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 2419]. — *Gitterkonstanten*.

H. Lipson und N. J. Petch, Die Kristallstruktur von Zementit Fe_3C . Iron Coal Trades Rev. 141 (1941) 407—408 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 988]. — *Vollständige Bestimmung*.

K. Lonsdale and H. Smith, An experimental study of diffuse X-ray reflexion by single crystals. Proc. Roy. Soc. London [A] 179 (1941) 8—50, 11 Fig., 28 Tafeln. — *Diamant*.

K. Lonsdale and H. Smith, Temperature study of the diffuse X-ray diffraction by diamonds. Nature [London] 148 (1941) 257—258, 1 Fig.

K. Lonsdale and H. Smith, Temperature study of x-ray diffraction by diamond. Physic. Rev. [2] 60 (1941) 617—618.

M. Mahla, Röntgenographische Bestimmung von Spannungen in Elektrolytkupfer. Angew. Chem. 54 (1941) 241 (Vortragsreferat). — *Röntgenaufnahmen*.

H. Möller und H. Neerfeld, Zur Berechnung röntgenographischer Elastizitätskonstanten. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 23 (1941) 97—104, 2 Fig.

H. G. Müller, Anomale Änderungen physikalischer Eigenschaften beim heterogenen Zerfall übersättigter $Fe-Ni-Cu$ -Legierungen. Kolloid-Z. 96 (1941) 11—19, 7 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

F. C. Nix and D. MacNair, A dilatometric study of the order-disorder transformation in $Cu-Au$ alloys. Physic. Rev. [2] 60 (1941) 320—329, 10 Fig. — *Gitterkonstanten*.

H. Nowotny, Die Kristallstruktur von Al_2La . Naturwiss. 29 (1941) 654. — *Gitterkonstante und Typ (C 15)*.

M. Oknov and L. Moroz, The mechanism of diffusion of various elements in iron and nickel. J. techn. Physik (USSR) 11 (1941) 593—606, 17 Fig., russ. — *Gitterkonstanten von Fe_3Mo_2 , Fe_3W , $FeBe_2$, Ni_3Be_2* .

M. Oknov and L. Moroz, The mechanism of diffusion at the cementation

of iron and nickel by chemical composition. J. techn. Physik (USSR) **11** (1941) 689—699, 8 Fig., russ. — Fe_2W , Gitterkonstanten.

E. A. Owen, The structure of meteoritic iron. Philos. Mag. [7] **29** (1940) 553—567, 4 Fig. — Diskussion.

L. S. Palatnik und W. N. Barkow, Zur Frage über die Alterung von Chromstählen. Metallurg **15** (1940) H. 11/12, 68—70, 5 Fig., russ. — Gitterkonstanten von Fe-Cr-Legierungen.

H. Perlitz and E. Aruja, A redetermination of the crystal structure of lithium. Philos. Mag. [7] **30** (1940) 55—63, 2 Fig. — Gitterkonstanten.

A. Pomp und H. Wübbenhorst, Einfluß des Kaltwalzens und Glühens auf die Wattleverluste von Dynamo- und Transformatorenbandstahl. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **23** (1941) 279—292, 39 Fig. — Röntgenaufnahmen.

O. K. Rice, The interatomic potential curve and the equation of state for argon. J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 3—11, 4 Fig.

G. Rienäcker und H. Hildebrandt, Der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Kupfer-Platin-Mischkristallen in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Atomanordnung der Legierungen. (Katalytische Untersuchung an Legierungen, IX.) Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941) 52—64, 4 Fig. — Röntgenaufnahmen (Ordnungsvorgang).

J. Rottgardt und O. Stierstadt, Kristallbau und elektrische Eigenschaften. Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **20** (1941) 765—771, 789—792, 903—910, 33 Fig. — Bi.

E. Schmid, Die Feinzinklegierung Zn-Al 1. Z. Metallkunde **33** (1941) 312—316, 15 Fig. — Röntgenaufnahmen.

J. Schramm, Das binäre Teilsystem Nickel-NiAl. Z. Metallkunde **33** (1941) 347—355, 25 Fig. — Röntgenaufnahmen.

J. Schramm, Die Systeme Zink-Cer und Zink-Lanthan. Z. Metallkunde **33** (1941) 358—360, 8 Fig. — Röntgenaufnahmen.

J. Schramm, Aufbau der Systeme des Zinks mit Mangan, Cer, Lanthan, Zirkon und Titan. Angew. Chem. **54** (1941) 221 (Vortragsreferat). — Röntgenaufnahmen.

R. Schulze, Galvanomagnetische Untersuchungen über den elektrischen Leitungsmechanismus in Platin und Rhodium. Physik. Z. **42** (1941) 297—307, 6 Fig. — Pt, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Sh. Shirai, Orientation of Mo crystals deposited on NaCl crystal. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] **23** (1941) 12—18, 8 Fig. — Elektronenaufnahmen.

G. Siebel und H. Voßkühler, Bestimmung der Löslichkeit von Magnesium in Aluminium. Z. Metallkunde **31** (1939) 359—362, 3 Fig. — Gitterkonstanten.

S. L. Smith and W. A. Wood, A stress-strain curve for the atomic lattice of iron. Proc. Roy. Soc. London [A] **178** (1941) 93—106, 4 Fig.

R. Smoluchowski, Anisotropy of the electronic work function of metals. Physic. Rev. [2] **60** (1941) 661—674, 12 Fig.

R. G. Spencer and J. W. Marshall, An x-ray study of the changes that occur in aluminum during the process of fatiguing. J. appl. Physics **12** (1941) 191—196, 7 Fig.

Y. Takagi, Statistical theory of binary alloys. I. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] **23** (1941) 44—65, 4 Fig.

H. G. Vacher, Entwicklung der Textur in Kupfer durch Kaltwalzen. J. Res. nat. Bur. Standards **26** (1941) 385—404 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 2781]. — Röntgenaufnahmen.

K. Venkateswarlu, Das Raman-Spektrum des Schwefels. Proc. Indian

Acad. Sci., Sect. A **12** (1940) 453—461 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1122]. — *Gitterschwingungen*.

C. Wagner, Zur Entwicklung der Chemie intermetallischer Verbindungen. E. Zintl zum Gedächtnis. Angew. Chem. **54** (1941) 525—527.

H. J. Wallbaum, Ergebnisse der röntgenographischen Strukturuntersuchung von Legierungen der Zusammensetzung AB_2 der Eisenmetalle mit Titan, Zirkon, Niob und Tantal (1). Z. Kristallogr. **103** (1941) 391—402. — Gitterkonstanten, Typen; $A = \text{Zr, Nb, Ta}$; $B = \text{Mn, Fe, Co; Mn}_2\text{Ti}$.

A. P. Wangsgard, X-ray study of the A_3 point of pure iron using the Geiger-Mueller counter. Physic. Rev. [2] **57** (1940) 559 (Vortragsreferat).

N. F. Wjasnikow und A. A. Jurgenzon, Nitrozementation. Metallurg **15** (1940) H. 7, 24—32, 10 Fig., russ. — *Röntgenaufnahmen an Stählen*.

Z. Yano, Über die Anomalie der elektrischen Eigenschaften der Nickel-Kupfer-Zink- und Nickel-Chromlegierungen bei hoher Temperatur. Japan Nickel Rev. **9** (1941) 17—36 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 2654—2655]. — *Röntgenaufnahmen*.

2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Phosphide. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

N. W. Agejew, N. N. Kurnakow, L. N. Gusewa und O. K. Konenkov-Gratschewa, Physikalisch-chemische Untersuchung des Ferrosiliziums. Metallurg **15** (1940) H. 1, 5—12, 18 Fig., russ. — $\zeta\text{-FeSi}_2$, vollständige Bestimmung.

M. Arbuzov und G. Kurdjumow, Orientation of Fe_3C crystals in tempered steel. J. techn. Physik (USSR) **11** (1941) 412—416, 6 Fig., russ.

G. Aschermann, E. Friederich, E. Justi und J. Kramer, Supraleitfähige Verbindungen mit extrem

hohen Sprungtemperaturen (NbH und NbN). Physik. Z. **42** (1941) 349—360, 7 Fig. — NbH , NbC , NbN , Nb_2N , Ta_2N , Gitterkonstanten; TaH , Röntgenaufnahmen.

E. Beljakowa, A. Komar und W. Michailow, Röntgenstrukturuntersuchung der Titanitride und -karbonitride. Metallurg **15** (1940) H. 4, 5—8, russ. — *Röntgenaufnahmen*.

A. Brager, The chemical bond in hard compounds. I. Acta physicochim. URSS **14** (1941) 297—306, 2 Fig. — TiC , TiN , VC , VN .

G. Brauer, Über die Oxyde, Nitride und Carbide von Niob. Österr. Chemiker-Ztg. **44** (1941) 185—186 (Vortragsreferat).

R. Brill, C. Hermann, C. Peters, Bemerkung zu einer Arbeit von A. Brager und H. Shdanov über die Natur der chemischen Bindung in Graphit und Bornitrid. Naturwiss. **29** (1941) 784.

D. M. Cameron, W. C. Sears und H. H. Nielsen, The infra-red absorption by hydrogen selenide, deuterium selenide and deuterio-hydrogen selenide. J. chem. Physics **7** (1939) 994—1002, 3 Fig. — *Molekülstruktur*.

F. E. Faller und W. Biltz, Über Phosphide von Wolfram, Molybdän und Chrom. (Mit röntgenographischen Beiträgen von K. Meisel und M. Zumbusch). Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941) 209—228, 6 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

E. Houdremont, P. Klinger und G. Blaschczyk, Ein neues elektrolytisches Isolierungsverfahren zur Bestimmung des Eisenkarbids. Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. **4** (1941) 311—328, 10 Fig. — Fe_3C , Röntgenaufnahmen.

R. Juza, Bemerkungen zur Kristallstruktur des Cu_3N . Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941) 118—120, 2 Fig. — *Bestätigung des DO_9 -Typs*.

W. Klemm und P. Pirscher, Über Siliciumarsenide. Z. anorg. allg. Chem.

247 (1941) 211—220, 3 Fig. — $AlAs_2$, $SiAs$, Röntgenaufnahmen.

G. Kosolapov and N. Sevastjanov, X-ray analysis of steels, metallized by beryllium and boron. J. techn. Physik (USSR) 11 (1941) 607—612, russ. — Fe_4B_3 , Ni_2B , Gitterkonstanten.

I. L. Mirkin und M. E. Blanter, Gleichgewichtszustand der $Fe-Cr-C$ -Legierungen. Metallurg 15 (1940) H. 8 3—8, 3 Fig.; russ. — $(Fe, Cr)_3C$, $(Cr, Fe)_7C_3$, $(Cr, Fe)_4C$, Röntgenaufnahmen.

H. Nowotny, Struktur von Metalloidlegierungen der Schwermetalle. Angew. Chem. 54 (1941) 221—222 (Vortragsreferat).

M. Oknov and L. Moroz, The mechanism of diffusion of various elements in iron and nickel. J. techn. Physik (USSR) 11 (1941) 593—606, 17 Fig., russ. — Gitterkonstanten von Fe_3Si , Ni_2Si , Ni_2B .

M. Oknov and L. Moroz, The mechanism of diffusion at the cementation of iron and nickel by chemical composition. J. techn. Physik (USSR) 11 (1941) 689—699, 8 Fig., russ. — Gitterkonstanten von Fe_3Si , Ni_2B .

L. S. Palatnik und W. N. Barkow, Zur Frage über die Alterung von Chromstählen. Metallurg 15 (1940) H. 11/12, 68—70, 5 Fig., russ. — $(Fe, Cr)_4C$, Röntgenaufnahmen.

E. Strotzer, Sulfide und Phosphide von Zirkonium und Thorium. Österr. Chemiker-Ztg. 44 (1941) 184 (Vortragsreferat).

3. Oxyde. Hydroxyde.

K. Akiyama, Röntgenographische Untersuchung an Eisenoxyd, Calciumferrit und Calcium-Aluminiumferrit. Waseda appl. chem. Soc. Bull. 18 (1941) 31—32 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1483].

H. Arnfelt, Om kiseldioxyd och närsläktade oxidtyper. Svensk kemisk

Tidskr. 53 (1941) 73—88, 6 Fig. [Heft 61].

G. Aschermann, E. Friederich, E. Justi und J. Kramer, Supraleitfähige Verbindungen mit extrem hohen Sprungtemperaturen (NbH und NbN). Physik. Z. 42 (1941) 349—360, 7 Fig. — Nioboxyde, Röntgenaufnahmen.

A. Brager, The chemical bond in hard compounds. I. Acta physicochim. URSS 14 (1941) 297—306, 2 Fig. — TiO . VO.

G. Brauer, Die Oxyde des Niobs. Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941) 1—31, 4 Fig. — NbO , vollständige Bestimmung; Gitterkonstanten von NbO_2 .

G. Brauer, Über die Oxyde, Nitride und Carbide von Niob. Österr. Chemiker-Ztg. 44 (1941) 185—186 (Vortragsreferat).

H. C. J. de Decker, Phosphor-pentoxyde, kristalstrukturen en physieke chemie. Diss. Utrecht 1941 [zit. nach Nederl. Tijdschr. Natuurk. 8 (1941) 431—432].

P. Ehrlich, Lösungen von Sauerstoff in metallischem Titan. Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941) 53—64, 5 Fig. — Gitterkonstanten.

P. Ehrlich, Titanoxyde. Österr. Chemiker-Ztg. 44 (1941) 184 (Vortragsreferat). — Gitterlücken.

G. S. Forbes, Wasser: Einige mehr oder weniger neue Betrachtungsweisen. J. chem. Educat. 18 (1941) 18—24 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 2184]. — Besprechung der Struktur.

R. Fricke, Über die Feinstruktur von Festkörpern mit Bauelementen kolloider Größe und deren physikalische und chemische Eigenschaften. Die Oberflächenenergie von Flächen, Kanten, Ecken und aktiven Stellen fester Stoffe. Kolloid-Z. 96 (1941) 211—227, 5 Fig. (Vortrag); Angew. Chem. 54 (1941) 395, Österr. Chemiker-Ztg. 44 (1941) 205 (Vortragsreferate). — $FeOOH$, Fe_2O_3 , Röntgenaufnahmen.

R. Fricke, Über eine vergleichende Untersuchung von Teilchengröße und Teilchenform einer thermischen Umwandlungsreihe mit Hilfe von Röntgenstrahlen und dem Elektronenmikroskop. *Angew. Chem.* **54** (1941) 361—362 (Vortragsreferat). — $FeOOH$, Fe_2O_3 .

R. Fricke, Th. Schoon und W. Schröder, Eine gleichzeitige röntgenographische und elektronenmikroskopische Verfolgung der thermischen Umwandlungsreihe $\gamma\text{-}FeOOH$ — $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ — $\alpha\text{-}Fe_2O_3$. *Z. physik. Chem. [B]* **50** (1941) 13—22, 6 Fig. — *Teilchengröße*.

H. Gerding, Das Ramanspektrum des festen Selendioxyds. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **60** (1941) 728—731. — *Molekülstruktur*.

A. Giannone und V. Cirilli, Dilatometrische und röntgenographische Analyse von Kaolin- und Silicatgesteinen aus der Gegend von Cossoine (Sassari). *Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz.* **11** (1940) 640—645 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1134]. — *Cristobalit, Röntgenaufnahmen*.

G. Haß, Korrosion, Passivität und Metallschutz. (Untersuchungen über das Wachstum und den strukturellen Aufbau dünner Oxydschichten auf Aluminium). *Verh. dtsh. physik. Ges.* [3] **22** (1941) 1—3 (Vortrag). — Al_2O_3 .

C. Hoenig, Das Kohlenstoff-Tetraeder und die Tieftemperatur-Modifikation des CO_2 . *Helv. phys. Acta* **14** (1941) 324—325 (Vortrag). — *Spekulative Betrachtung*.

W. Hoppe, Über die Kristallstruktur von $\alpha\text{-}AlOOH$ (Diaspor). II. (Fourieranalyse). *Z. Kristallogr.* **104** (1942) 11—17, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

W. Jander und G. Lorenz, Die Zwischenzustände, die bei der Bildung von Magnesiumvanadat im festen Zustand auftreten. *Z. anorg. allg. Chem.* **248** (1941) 105—117, 9 Fig. — MgO , V_2O_5 , *Röntgenaufnahmen*.

W. P. Kotow, Röntgenographische Bestimmung von Größe und Form submikroskopischer Kristalle. Bestimmung der effektiven Größe von $Ni(OH)_2$ -Kristallen. *Betriebs-Lab. (USSR)* **10** (1941) 503—509, 5 Fig., russ.

F. J. Llewellyn, Die Struktur von Wasser und das Wassermolekül. *Chem. and Ind.* **59** (1940) 619—622 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1940].

S. S. Lu and Y. L. Chang, Structure of vitreous silica. *Nature [London]* **147** (1941) 642—643, 1 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

R. Meldau und M. Teichmüller, Zur Morphologie feinsten Bleioxydsublimat. 3. Mitteilung. *Z. Elektrochem.* **47** (1941) 630—634, 7 Fig.; 4. Mitteilung. *Z. Elektrochem.* **47** (1941) 634—636, 3 Fig. — PbO , PbO_2 , *Röntgen- und Elektronenaufnahmen*.

W. O. Milligan and J. Holmes, X-ray diffraction studies in the system $CuO\text{-}Fe_2O_3$. *J. Amer. chem. Soc.* **63** (1941) 149—150, 3 Fig. — Fe_2O_3 , CuO , $CuFe_2O_4$, *Röntgenaufnahmen*.

R. Morral, Röntgenanalyse von Korrosionsprodukten galvanisierter Bleche. *Angew. Chem.* **54** (1941) 241 (Vortragsreferat). — ZnO , $Zn(OH)_2$, *Röntgen- und Elektronenaufnahmen*.

O. E. Radczewski und H. Richter, Elektronenmikroskopische Untersuchung von Kieselsäuresolen. *Kolloid-Z.* **96** (1941) 1—7, 9 Fig. — *Röntgen- und Elektronenaufnahmen*.

E. J. W. Verwey, The charge distribution in the water molecule and the calculation of the intermolecular forces. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **60** (1941) 887—896, 2 Fig. — *Modell der Ladungsverteilung*.

E. J. W. Verwey and P. W. Haayman, Electronic conductivity and transition point of magnetite („ Fe_3O_4 “). *Physica* **8** (1941) 979—987, 2 Fig. — *Gitterkonstanten von $FeO \cdot nFe_2O_3$, $n \sim 1$* .

R. Westrik and C. H. Mac Gilly, The crystal structure of the ice-like form of sulphur trioxide (γ -modification). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **60** (1941) 794—810, 7 Fig. — SO_3 , vollständige Bestimmung.

4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

W. Biltz und A. Köcher, Notiz über MoS_3 . *Z. anorg. allg. Chem.* **248** (1941) 172—174. — MoS_3 , Röntgenaufnahmen.

N. W. Buerger, Das Chalkocitproblem. *Econ. Geol.* **36** (1941) 19—44 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 2057]. — CuS , Cu_2S , Cu_3S_2 , Röntgenaufnahmen.

F. Eckart und A. Schmidt, Zur spektralen Empfindlichkeitsverteilung von Selen-Sperrschichtzellen. *Z. Physik* **118** (1941) 199—209, 9 Fig. — $CdSe$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

W. Kleber, Bemerkung zur kristallchemischen Beziehung zwischen Pyrit und Hauerit. *Zbl. Mineral., Geol., Paläont.* [A] **1941** 177—182.

G. Kurauchi, Aufbauuntersuchung von Gold führendem Pyrit. *Trans. min. metallurg. Alumni Assoc. (Japan)* **10** (1941) 419—423 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1724]. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

G. Möllenstedt, I. Ackermann, Verbesserung der Elektronenoptik für Interferenzversuche. *Naturwiss.* **29** (1941) 647—648, 3 Fig. — Weitwinkel-aufnahmen an MoS_2 .

E. F. Strotzer, Thoriumsulfide. (Mit röntgenographischen Beiträgen von M. Zumbusch). *Z. anorg. allg. Chem.* **247** (1941) 415—428, 4 Fig. — $ThS_{0.75}$, Gitterkonstante; ThS_2 , Th_3S_7 , Röntgen-aufnahmen.

E. Strotzer, Sulfide und Phosphide von Zirkonium und Thorium. *Österr. Chemiker-Ztg.* **44** (1941) 184 (Vortragsreferat).

L. Wesch, Über die optisch-elektrischen Eigenschaften der Lenardphosphore. I. Der DK.-Effekt. *Ann.*

Physik [5] **40** (1941) 249—294, 25 Fig. — ZnS , CdS , Beziehung zur Struktur.

5. Halogenide.

O. J. Baltzer, Non-Laue maxima in the diffraction of x-rays from rock-salt. Temperature effect. *Physic. Rev.* [2] **60** (1941) 460—465, 4 Fig.

A. Ferrarie L. Coghi, Sull'esistenza di esaalogenaurati. *Gazz. chim. Ital.* **71** (1941) 440—446, 3 Fig. — $Cs_2Au_2PtBr_{12}$ und Mischkristalle ähnlicher Zusammensetzung, Gitterkonstanten, Strukturtyp.

D. J. Fisher, Discussion of „the formula of jordanite“. *Amer. Mineralogist* **25** (1940) 297—298. — Inhalt der Elementarzelle.

H. Gerding, Das Ramanspektrum und die Molekülstruktur von Selenoxychlorid. *Chem. Weekbl.* **38** (1941) 174—175 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1481]. — $O = SeCl_2$.

H. Gerding und E. Smit, Die Ramanspektren der flüssigen und festen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Aluminiums. *Z. physik. Chem.* [B] **50** (1941) 171—193, 10 Fig. — Molekülmodelle.

J. L. Hoard und W. J. Martin, Structures of complex fluorides. The stereochemistry of some fluocolumbate and oxyfluocolumbate complexes. The crystal structure of potassium oxyfluocolumbate—potassium bifluoride, $K_2CfOF_3 \cdot KHF_2$. *J. Amer. chem. Soc.* **63** (1941) 11—17, 2 Fig. — Vollständige Bestimmung.

W. Klemm und H.-A. Klein, Lanthanoxyfluorid. *Z. anorg. allg. Chem.* **248** (1941) 167—171, 2 Fig. — $LaOF$, Mischkristalle mit LaF_3 ; Gitterkonstanten, CaF_2 -Typ.

A. W. Lawson, The nature of the lambda-point transition in ammonium chloride. *Physic. Rev.* [2] **57** (1940) 559 (Vortragsreferat).

F. J. Llewellyn, Wasser in hydratisierten Verbindungen. *Chem. and Ind.* **59** (1940) 707—712 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 981]. — $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot 1-2 \text{H}_2\text{O}$.

K. Lonsdale und H. Smith, An experimental study of diffuse X-ray reflexion by single crystals. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **179** (1941) 8—50, 11 Fig., 28 Tafeln. — NaCl , KCl .

G. Möllenstedt, I. Ackermann, Verbesserung der Elektronenoptik für Interferenzversuche. *Naturwiss.* **29** (1941) 647—648, 3 Fig. — *Weitwinkel-aufnahmen an PbJ_2* .

H. O' Daniel und L. Tscheischwili, Zur Struktur von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ und Na_2BeF_4 . *Z. Kristallogr.* **104** (1942) 124—141, 2 Fig. — *Gitterkonstanten*.

K. S. Pitzer, The heat capacity and entropy of silver iodide and their interpretation in terms of structure. *J. Amer. chem. Soc.* **63** (1941) 516—518, 1 Fig.

W. Scholten und J. M. Bijvoet, Die Kristallstruktur des Quecksilber-Chlorobromids $\text{Hg}(\text{Cl}, \text{Br})_2$. *Z. Kristallogr.* **103** (1941) 415—419, 4 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

L. G. Sillén und A. St. Gjörling-Husberg, Röntgenuntersuchung von Calcium/Wismutoxychloriden und -oxybromiden. *Z. anorg. allg. Chem.* **248** (1941) 121—134, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung: $\text{Ca}_{2-3x}\text{Bi}_{1+2x}\text{O}_2\text{Cl}_3$ und $\text{Ca}_{2-2x}\text{Bi}_{3+2x}\text{O}_4\text{Cl}_5$, $x \approx 0,25$. Oxybromide: Gitterkonstanten*.

L. G. Sillén und A. St. Gjörling-Husberg, Die Verbindungen BaBiO_2Cl und BaBiO_2Br . *Z. anorg. allg. Chem.* **248** (1941) 135—136. — *Gitterkonstanten, Atomabstände*.

L. G. Sillén und L. Melander, X-ray studies on the oxyhalide minerals nadorite (ochrolithe) PbSbO_2Cl and ekdemite. *Z. Kristallogr.* **103** (1941) 420—430, 2 Fig. — *Nadorit: vollständige Bestimmung; Ekdemit: Gitterkonstanten*.

L. G. Sillén und A.-L. Nylander, The crystal structure of LaOCl , LaOBr , and LaOI . *Svensk kemisk Tidskr.* **53** (1941) 367—372. — *Vollständige Bestimmung (BiOX-Typ)*.

H. v. Wartenberg, Über höhere Chromfluoride (CrF_4 , CrF_5 und CrO_2F_2). *Z. anorg. allg. Chem.* **247** (1941) 135—146, 5 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

6. Borate.

Z. Dér, Beiträge zur Kenntnis des Kristallgitters von Colemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_{11} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). *Z. Kristallogr.* **103** (1941) 431—433. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

7. Karbonate.

R. Morral, Röntgenanalyse von Korrosionsprodukten galvanisierter Bleche. *Angew. Chem.* **54** (1941) 241 (Vortragsreferat). — *Basische Karbonate, Röntgen- und Elektronenaufnahmen*.

8. Nitrate.

K. Lonsdale und H. Smith, An experimental study of diffuse X-ray reflexion by single crystals. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **179** (1941) 8—50, 11 Fig., 28 Tafeln. — NaNO_3 .

9. Phosphate.

E. Bengtsson, An X-ray study of monetites and some related compounds. *Arkiv Kemi, Mineral., Geol.* **15** (1941) B Nr. 7, 1—8, 1 Fig. — BaHPO_4 , PbHPO_4 , *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Strukturvorschl g: BaPO_3F , BaRbPO_4 , Gitterkonstanten*.

R. Curti e M. Coggiola, Sui fosfati e fosfiti tallosi. *Gazz. chim. Ital.* **71** (1941) 436—440. — TiH_2PO_4 , Ti_3PO_4 , *Debye-Scherrer-Aufnahmen*.

R. Klement, Beziehungen zwischen Silicaten, Phosphaten und Sulfaten. *Z. Elektrochem.* **47** (1941) 843—844 (Vortragsreferat). — *Pulveraufnahmen*.

E. Kordes, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. IV. Mitteilung. Änderung des Feinbaus innerhalb des Systems P_2O_5 -ZnO. Z. physik. Chem. [B] 50 (1941) 194—212, 5 Fig. — *Rückschlüsse auf die Struktur aus Lichtbrechung, Dichte und Ionenradien.*

E. P. Partridge, V. Hicks and G. W. Smith, A thermal, microscopic and x-ray study of the system $NaPO_3$ - $Na_4P_2O_7$. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 454—466, 12 Fig. — $NaPO_3$, $Na_5P_3O_{10}$, $Na_4P_2O_7$, *Röntgenaufnahmen.*

10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

A. Magnéli, The crystal structure of lead metantimonate and isomorphous compounds. Arkiv Kemi, Mineral., Geol. 15 (1941) B Nr. 3, 1—6, 1 Fig. — RAs_2O_6 , $R = Ca, Sr, Cd, Hg, Pb, Co$; RSb_2O_6 , $R = Ca, Sr, Ba, Cd, Hg, Pb$; *vollständige Bestimmung.*

11. Chromate.

12. Molybdate. Wolframate.

K. F. Jahr, Über Eigenschaften, Bildungsweise und Struktur der Heteropolyverbindungen. Naturwiss. 29 (1941) 505—514, 528—533, 6 Fig.

13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

E. Bengtsson, An X-ray study of monetites and some related compounds. Arkiv Kemi, Mineral., Geol. 15 (1941) B Nr. 7, 1—8, 1 Fig. — $RbHSO_4$, *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Strukturvorschlag.*

R. Finkelstein and J. H. Van Vleck, Energy levels in solid chrome alum. Physic. Rev. [2] 57 (1940) 557—558 (Vortragsreferat).

R. Klement, Beziehungen zwischen Silicaten, Phosphaten und Sulfaten. Z. Elektrochem. 47 (1941) 843—844 (Vortragsreferat). — *Pulveraufnahmen.*

F. J. Llewellyn, Wasser in hydratisierten Verbindungen. Chem. and Ind.

59 (1940) 707—712 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 981]. — $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, *Alaune, Gips.*

14. Selenate. Tellurate.

15. Manganate. Rhenate.

F. Hein und H. Holzapfel, Über basische Wismutpermanganate. Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941) 77—83, 1 Fig. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen.*

16. Chlorate.

St. v. Náray-Szabó und J. Pócza, Die Struktur des Silberchlorats $AgClO_3$. Z. Kristallogr. 104 (1942) 28—38, 6 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

E. Pócza, Die Struktur des Silberchlorats $AgClO_3$. Magyar chem. Folyóirat 46 (1940) 141—155, ung. [zit. nach CZ. 112 (1941) II 2412].

17. Bromate. Jodate.

R. Curti e M. Coggiola, Sui periodati di argento, Nota I. Gazz. chim. Ital. 71 (1941) 487—495. — *Röntgenaufnahmen; Gitterkonstanten von $Ag_2H_3JO_6$.*

M. T. Rogers and L. Helmholtz, The crystal structure of iodic acid. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 278—284, 4 Fig. — HJO_3 , *vollständige Bestimmung.*

18. Osmiamate. Platinat.

19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

K. Akiyama, Röntgenographische Untersuchung an Eisenoxyd, Calciumferrit und Calcium-Aluminiumferrit. Waseda appl. chem. Soc. Bull. 18 (1941) 31—32 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1483].

E. Beljakowa, A. Komar und W. Michailow, Röntgenstrukturanalyse synthetischer Titanschlacken. Metallurg 15 (1940) H. 4, 3—5, 1 Fig., russ. — *Röntgenaufnahmen an $CaTiO_3$.*

C. Claussen, Anorthoklas- und Titanaugit-Einsprenglinge aus dem

Theralit von Bo Ploi in Siam. Z. angew. Min. 8 (1941) 224—265, 10 Fig. — *Titanaugit, Laue-Aufnahmen.*

C. H. Edelman en J. Ch. L. Favé-
jee, De kristalstructuur van mont-
morilloniet en halloysiet. Natuur-
wetensch. Tijdschr. 22 (1940) 133—134,
2 Fig. (Vortragsreferat).

W. v. Engelhardt, Die Strukturen
von Thuringit, Bavalit und Chamosit
und ihre Stellung in der Chloritgruppe.
Z. Kristallogr. 104 (1942) 142—159,
3 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe,
Strukturvorschlag.*

A. Faessler, Untersuchungen zum
Problem des metamikten Zustandes.
Z. Kristallogr. 104 (1942) 81—113,
1 Fig. — *Gadolinit, Debye-Scherrer-
Aufnahmen.*

O. Glemser, Zur Bindung des Was-
ers in Zeolithen. Naturwiss. 29 (1941)
69.

W. Jander und B. Franke, Die Bil-
dung von Calciumhydrosilikaten aus
Calciumoxyd und Kieselsäuregel bei
00° und 350° und hohen Drucken.
(III. Mitteilung über hydrothermale
Reaktionen). Z. anorg. allg. Chem. 247
(1941) 161—179, 6 Fig. — *Röntgen-
aufnahmen.*

E. Jenckel, Physikalische Chemie
der Silicatgläser und der glasigen Kunst-
stoffe. Angew. Chem. 54 (1941) 475
—478, 6 Fig.

R. Klement, Beziehungen zwischen
Silikaten, Phosphaten und Sulfaten. Z.
elektrochem. 47 (1941) 843—844 (Vor-
tragsreferat). — *Pulveraufnahmen.*

F. J. Llewellyn, Wasser in hydrati-
erten Verbindungen. Chem. and Ind.
1 (1940) 707—712 [zit. nach CZ. 112
941] II 981]. — *Zeolithe.*

J. J. L. Luti, Die physikalisch-
chemischen Eigenschaften des Bentonits.
Polytechn. Weekbl. 35 (1941) 186—188
[zit. nach CZ. 112 (1941) II 1602].

G. Malquori und V. Cirilli, Die Cal-
ciumferrithydrate und die aus dem

Tricalciumferrit durch Assoziation mit
verschiedenen Calciumsalzen entstehen-
den Komplexe. 1. Mitteilung, Ric. sci.
Progr. tecn. Econ. naz. 11 (1940) 316
—321; 2. Mitteilung, Ric. sci. Progr.
tecn. Econ. naz. 11 (1940) 434—442
[zit. nach CZ. 112 (1941) II 2065—2066].
— *Röntgenaufnahmen.*

W. O. Milligan und J. Holmes,
X-ray diffraction studies in the system
 $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. J. Amer. chem. Soc. 63
(1941) 149—150, 3 Fig. — CuFe_2O_4 ,
Röntgenaufnahmen.

St. v. Nárá-y-Szabó, Die Struktur
des Leucits KAlSi_2O_6 . Z. Kristallogr.
104 (1942) 39—44. — *Gitterkonstanten,
Raumgruppe, Strukturvorschlag.*

H. O'Daniel und L. Taschei-
schwili, Zur Struktur von $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$
und Na_2BeF_4 . Z. Kristallogr. 104 (1942)
124—141, 2 Fig. — *Gitterkonstanten,
Raumgruppe, Olivin-Typ.*

H. Strese und U. Hofmann,
Synthese von Magnesiumsilikat-Gelen
mit zweidimensional regelmäßiger Struk-
tur. Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941)
65—95, 4 Fig. — *Röntgenaufnahmen.*

P. Urbain, Über einige mineralo-
gische Eigentümlichkeiten der smek-
tischen Tone pliozänen Bassins der
Moulouya (Marokko). C. R. somm.
Séances Soc. géol. France 1941 17—18
[zit. nach CZ. 112 (1941) II 1838]. —
Montmorillonit, Röntgenaufnahmen.

20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Ver- bindungen seltener Erden. Uranate.

W. Jander und G. Lorenz, Die
Zwischenzustände, die bei der Bildung
von Magnesiumvanadat im festen Zu-
stand auftreten. Z. anorg. allg. Chem.
248 (1941) 105—117, 9 Fig. — MgV_2O_6 ,
Röntgenaufnahmen.

21. Komplexverbindungen.

C. O. Björling, The crystal struc-
ture of potassium hydroxostannate and
some related compounds. Arkiv Kemi,

Mineral., Geol. 15 (1941) B Nr. 2, 1—6, 2 Fig. — $K_2Sn(OH)_6$, $Na_2Sn(OH)_6$, $K_2Pt(OH)_6$, vollständige Bestimmung.

H. Irving und G. W. Cherry, Über das Bunsensche Salz. J. chem. Soc. London 1941 25—30 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1603]. — $2NH_4Cl \cdot (NH_4)_2Fe(CN)_6$, Gitterkonstanten, Strukturvorschlag.

G. Peyronel, Sulla esavalenza coordinativa nelle ammine dei cupri-alogenuri. Gazz. chim. Ital. 71 (1941) 363—375, 2 Fig. — $Cu(NH_3)_6X_2$, $X = Br, J$, Gitterkonstanten, Parameter.

22. Organische Verbindungen.

A. Cameron und G. D. Coumoulos, On the electron diffraction of multilayers of esters of fatty acids. I. Proc. Roy. Soc. London [A] 178 (1941) 415—420, 2 Fig.

G. D. Coumoulos und E. K. Rideal, On the electron diffraction of multilayers of esters of fatty acids. II. The structure of multilayers of the esters. Proc. Roy. Soc. London [A] 178 (1941) 421—428, 8 Fig.

C. De Donatis e A. Vespi, Diffrazione di raggi Roentgen in miscugli di liquidi. Nuovo Cimento [N. S.] 17 (1940) 132—138, 3 Tafeln. — Röntgenaufnahmen an Mischungen von Äthylalkohol mit Benzol, Toluol und Xylol.

O. Hassel und T. Taarland, Die Molekülstruktur einiger Äthylenderivate bestimmt durch Elektronenbeugungsversuche in Dämpfen. Tidsskr. Kjemi Bergves. 20 (1940) 152—153 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1002].

W. Z. Hassid, M. A. Joslyn und R. M. McCready, The molecular constitution of an insoluble polysaccharide from yeast, *Saccharomyces cerevisiae*. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 295—298, 1 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen an Trimethylglucose.

K. Hess, Zähigkeit, Doppelbrechung und Röntgenbild bei strömenden Solen.

Z. Ver. deutsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. 1941 13—16 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1607].

A. L. Hughes und T. Enns, The velocities of electrons in hydrocarbon bonds. Physic. Rev. [2] 60 (1941) 345—350, 3 Fig. — Unelastische Streuung an Acethylen, Äthylen, Äthan, Methan.

M. Ishidate, H. Kawahata und K. Nakazawa, Über den Abbau des *p*-Diketo-camphans im tierischen Organismus und die Synthese der β -Cycloisoketopinsäure. Ber. deutsch. chem. Ges. [B] 74 (1941) 1707—1711, 1 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen der Cycloisoketopinsäure.

H. Kießig, Röntgenographische Untersuchung der Struktur von Seifenlösungen. Kolloid-Z. 96 (1941) 252—255, 10 Fig. (Vortrag); Angew. Chem. 54 (1941) 397—398, Österr. Chemiker-Ztg. 44 (1941) 207 (Vortragsreferate). — Röntgenaufnahmen.

K. Lonsdale, J. M. Robinson und I. Woodward, Structure and molecular anisotropy of sorbic acid, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$. Proc. Roy. Soc. London [A] 178 (1941) 43—52.

K. Lonsdale und H. Smith, An experimental study of diffuse X-ray reflexion by single crystals. Proc. Roy. Soc. London [A] 179 (1941) 8—50, 11 Fig., 28 Tafeln. — α -Resorcinol $C_6H_3(OH)_3$, Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, Sorbinsäure $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$, Harnstoffnitrat $(NH_2)_2CO \cdot HNO_3$, Harnstoffoxalat $(NH_2)_2CO \cdot (COOH)_2$, Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$.

A. Müller, Further investigations of solid *n*-paraffins. (Repulsion potential and compressibility). Proc. Roy. Soc. London [A] 178 (1941) 227—241.

H. O'Daniel und A. Damaschke, Zur Struktur von Tetramethylhämato. R. S. Mulliken, C. A. Rieke und W. G. Brown, Hyperconjugation. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 41—56, 1 Fig. — C-Bindungen.

porphyrin C. Z. Kristallogr. **104** (1942) 114—123, 6 Fig. — $C_{38}H_{48}O_4N_8$, Gitterkonstanten, Raumgruppe.

L. Pauling und A. W. Laubengayer, The alkyls of the third group elements. II. The electron diffraction study of indium trimethyl. J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 480—481, 1 Fig. — *Gas*.

W. Philippoff, Mechanische Eigenschaften von Seifenlösungen in ihrer Beziehung zur Struktur. Kolloid-Z. **96** (1941) 255—261, 7 Fig. (Vortrag); Angew. Chem. **54** (1941) 398, Österr. Chemiker-Ztg. **44** (1941) 207 (Vortragsreferate).

F. Rogowski, Röntgenstrahlbeugung in flüssigem Äthylalkohol. Röntgenstrahluntersuchungen an unterkühltem Äthylalkohol. Angew. Chem. **54** (1941) 449 (Vortragsreferat).

F. Rogowski, Strukturbestimmung von Molekülen im Gaszustand durch Elektroneninterferenzen. Angew. Chem. **54** (1941) 450 (Vortragsreferat). — *Nitromethan, Methylnitrit, Methylnitrat*.

O. Schmidt, Beiträge zum aromatischen Problem. II. Die Dichteverteilung und Nullpunktsenergie der B-Elektronen der Aromaten. Physik. Z. **42** (1941) 307—319, 4 Fig.

G. B. B. M. Sutherland, The spectroscopic determination of the carbon-chlorine distance in methyl chloride. J. chem. Physics **7** (1939) 1066.

23. Biologisch wichtige Substanzen.

B. Baule, O. Kratky und R. Treer, Der übermolekulare Aufbau der Hydratcellulose. Die Einführung der Blättchenmicelle in die Theorie der Deformationsvorgänge. Z. physik. Chem. [B] **50** (1941) 255—297, 13 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

J. de Booy und P. H. Hermans, Zur Ableitung eines „mittleren Orientierungswinkels“ aus dem Röntgenogramm. Kolloid-Z. **97** (1941) 229—231, 2 Fig. — *Zellulosefasern*.

E. Elöd, Die Struktur der Wollfaser. Kolloid-Z. **96** (1941) 284—301, 19 Fig. (Vortrag); Angew. Chem. **54** (1941) 397, Österr. Chem.-Ztg. **44** (1941) 206 (Vortragsreferate). — *Röntgenaufnahmen*.

J. E. Field, An x-ray study of the proportion of crystalline and amorphous components in stretched rubber. J. appl. Physics **12** (1941) 23—34, 23 Fig.

P. H. Hermans, Die Analogie zwischen dem molekularen Bau und dem mechanischen Verhalten von Cellulose und Kautschuk. Cellulosechemie **18** (1940) 97—103 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1840].

P. H. Hermans, Der Deformations- und Quellungsmechanismus der Zellulosegele. Kolloid-Z. **96** (1941) 311—326, 20 Fig. (Vortrag); Angew. Chem. **54** (1941) 398, Österr. Chemiker-Ztg. **44** (1941) 207 (Vortragsreferate). — *Röntgenaufnahmen*.

P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer, Röntgenspektrographische Verfolgung des Orientierungsvorganges beim Dehnen isotroper Zellulosefäden. Kolloid-Z. **96** (1941) 30—38, 8 Fig. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen*.

K. Hess und W. Gramberg, Farbstoffadsorption bei Zellulose und ihren Mahlprodukten. Kolloid-Z. **97** (1941) 87—96, 9 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

O. Kratky, Die übermolekulare Struktur der Zellulose. Kolloid-Z. **96** (1941) 301—310, 10 Fig. (Vortrag); Österr. Chemiker-Ztg. **44** (1941) 206—207 (Vortragsreferat). — *Röntgenaufnahmen*.

T. Kubo, Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose, VIII. Über die Umwandlung der mit verschiedenen Verbindungen behandelten Hydratzellulose in natürliche Zellulose. Kolloid-Z. **96** (1941) 41—47, 10 Fig. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen*.

A. Küntzel, Die Struktur der Kollagenfaser. Kolloid-Z. **96** (1941) 273

—284, 10 Fig. (Vortrag); Angew. Chem. **54** (1941) 397, Österr. Chemiker-Ztg. **44** (1941) 206 (Vortragsreferat). — *Röntgenaufnahmen*.

R. Pepinsky, X-ray diffraction analyses of calcium salts in gallstones. Physic. Rev. [2] **60** (1941) 168 (Vortragsreferat).

E. Plötze, Systematische röntgenographische Untersuchungen an polymerhomologen Reihen von Cellulosefasern. Naturwiss. **29** (1941) 707.

J. W. Schade, Physics in the manufacture and use of rubber. J. appl. Physics **12** (1941) 2—11, 10 Fig.

W. Schramek (gemeinsam mit U. Metzner und E. Seidel), Über die Quellung und den Auflösungsmechanismus von xanthogenierten Natroncellulosefasern. IV. Mitteilung. Z. physik. Chem. [B] **50** (1941) 298—304, 7 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

M. Spiegel-Adolf and G. C. Henny, X-ray analysis of protein denaturation. J. physic. Chem. **45** (1941) 931—937, 3 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

H. Staudinger, Bemerkung zu dem Aufsatz von K. H. Meyer: „Über den Feinbau der Cellulosefasern.“ Z. Elektrochem. **47** (1941) 637—638.

H. Staudinger und K. Fischer, Über die Konstitution der Evonymus-Guttapercha. J. prakt. Chem. [N. F.] **158** (1941) 303—314, 3 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

H. Staudinger und R. Mohr, Über den Unterschied zwischen umgefällten und merzerisierten Cellulosen von den nativen Fasercellulosen. J. prakt. Chem. [N. F.] **158** (1941) 233—244. — *Röntgenaufnahmen*.

L. Wallner, Strukturprobleme von Fasern auf Grund neuer Ergebnisse der Röntgenographie und Übermikroskopie. Angew. Chem. **54** (1941) 464 (Vortragsreferat).

D. Wrinch, The fabric theory of protein structure. Philos. Mag. [7] **30** (1940) 64—67, 1 Fig.

D. M. Wrinch, The geometrical attack on protein structure. J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 330—333.

24. Technisches. Materialprüfung.

P. Bastien, Die Krystallanalyse mittels Röntgenstrahlen und ihre Anwendungen auf die Metallurgie. Chim. et Ind. **45** (1941) 531—540 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1826].

A. Brjukhanov, The development of texture in iron and steel sheets at rolling and recrystallization. J. techn. Physik (USSR) **11** (1941) 519—524, 2 Fig., russ. — *Röntgenaufnahmen*.

E. Gepstein, I. Lukov and L. Palatnik, Determination of the thickness of electrolytic coatings. II. Prüfung der röntgenographischen Methode. J. techn. Physik (USSR) **11** (1941) 525—531, 9 Fig., russ. — *Debye-Scherrer-Aufnahmen*.

R. Glocker, Röntgenographischer Nachweis der Zerrüttung von Werkstoffen bei Wechselbeanspruchung. Angew. Chem. **54** (1941) 221 (Vortragsreferat). — *Röntgenaufnahmen*.

R. Morral, Röntgenanalyse von Korrosionsprodukten galvanisierter Bleche. Angew. Chem. **54** (1941) 241 (Vortragsreferat).

A. Pomp und H. Wübbenhorst, Einfluß des Kaltwalzens und Glühens auf die Watterverluste von Dynamo- und Transformatorenbandstahl. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **23** (1941) 279—292, 39 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

A. Thum und C. Petersen, Die Vorgänge im zügig und wechselnd beanspruchten Metallgefüge. Zur Mechanik der Festigkeits- und Brucherscheinungen. Z. Metallkunde **33** (1941) 249—259, 12 Fig. — *Röntgenaufnahmen*.

25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

W. Eitel, Neuere Ergebnisse der Erforschung der Zemente. *Angew. Chem.* **4** (1941) 185—192, 19 Fig.

A. Giannone und V. Cirilli, Dilatometrische und röntgenographische Analyse von Kaolin- und Silicatgesteinen aus der Gegend von Cossoine (Sassari). *Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz.* **11** (1940) 640—645 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1134].

J. A. Hedvall (nach Versuchen von N. Isakson, G. Lander und S. Pålsson), Reaktionen unterhalb 800° in Pulvergemischen aus Kalk und einigen glas-technisch wichtigen Blei- und Mangan-silikaten. *Z. anorg. allg. Chem.* **248** (1941) 229—242. — *Röntgenaufnahmen.*

R. Ladisch und A. Simon, Beiträge zur Kenntnis von Kupferchromitverbindungen als Katalysatoren für die CO-Verbrennung. I. *Z. anorg. allg. Chem.* **248** (1941) 137—154, 6 Fig. — *Röntgenaufnahmen.*

A. Schneider, Thermische Gewinnung von Magnesium. *Angew. Chem.* **54** (1941) 220 (Vortragsreferat). — *Röntgenaufnahmen.*

I. D. Ssedletzki, Die mineralogische Zusammensetzung von Tonen und ihre Genesis. *Sowjet-Geol.* **1940** Nr. 8 82—90 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1838].

P. Urbain, Über einige mineralogische Eigentümlichkeiten der smek-tischen Tone pliozänen Bassins der Moulouya (Marokko). *C. R. somm. Séances Soc. géol. France* **1941** 17—18 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1838]. — *Röntgenaufnahmen.*

K. Yamamoto, Über die Acidität von japanischem saurem Ton. V. Aluminiumverbindungen im sauren Ton und Betrachtungen über die Acidität auf Grund des wesentlichen Teiles des sauren Tones. *Waseda appl. chem. Soc. Bull.* **18** (1941) 29—30 [zit. nach CZ. **112** (1941) II 1376]. — *Röntgenaufnahmen.*

Abkürzung: CZ. = Chemisches Zentralblatt.

Kristallstruktur von $LaAl_2$.

Von Gustav E. R. Schulze, Dresden.

$LaAl_2$ kristallisiert im $MgCu_2$ -(C 15)-Typ mit einer Gitterkonstanten von 8,115 Å und zeigt die charakteristischen Eigenschaften einer Laves-Phase.

Bei der systematischen Untersuchung¹⁾ derjenigen metallischen Verbindungen AB_2 , die im Gitter des $MgCu_2$ oder $MgZn_2$ kristallisieren (Laves-Phasen), fiel auf, daß bei ihnen die dreiwertigen Metalle der Spalte des Aluminiums nur selten als B -Atome auftreten. Die einzige damals bekannte Laves-Phase dieser Art war $CaAl_2$. Für die Stabilität dieser Verbindung wurde als wesentlich angesehen, daß Calcium sich sehr gut als A -Atom einer Laves-Phase eignet, so daß dadurch in gewisser Weise die geringe Neigung des dreiwertigen Aluminiums, als B -Atom aufzutreten, ausgeglichen wird.

Wenn auch bei der weiteren Untersuchung²⁾ der Laves-Phasen sich diese Gesichtspunkte etwas verschoben haben, ist es doch interessant, nach weiteren Laves-Phasen der allgemeinen Formel AAl_2 zu suchen. Insbesondere schien es nach der Feststellung von H. J. Wallbaum³⁾, daß auch $CeAl_2$ eine Laves-Phase ist, wichtig zu untersuchen, ob etwa auch $LaAl_2$ eine sei⁴⁾. Dies schien wahrscheinlich, da Lanthan und Aluminium die notwendige Radienquotientenbedingung erfüllen. Ferner besitzt Lanthan eine ähnlich kleine Anregungsspannung wie Calcium und Cer. Diese Größe scheint nach früheren Darlegungen¹⁾ in Beziehung zu stehen mit der Fähigkeit eines Atoms, als A -Komponente einer Laves-Phase aufzutreten.

Die Verbindung $LaAl_2$ hat nach G. Caneri⁵⁾ den höchsten Schmelzpunkt (1424° C) im System; sie existiert nur bei der stöchiometrischen Zusammensetzung, wie dies für Laves-Phasen typisch ist. $LaAl_2$ zerfällt an der Luft, wie gleichfalls schon Caneri mitteilt, allmählich zu Pulver,

1) Gustav E. R. Schulze, Z. Elektrochem. **45** (1939) 849.

2) U. Dehlinger und Gustav E. R. Schulze, Z. Kristallogr. (A) **102** (1940) 377; Z. Metallk. **33** (1941) 157.

3) Z. Kristallogr. **103** (1940) 147.

4) Kurz nach Abschluß des experimentellen Teiles dieser Untersuchungen erschien in den Naturwiss. (29 (1941) 654) eine kurze Notiz von H. Nowotny, in der für $LaAl_2$ die gleiche Elementarzelle wie hier angegeben wird.

5) La metallurgia **24** (1932) 99.

und zwar tritt diese Erscheinung im ganzen Konzentrationsgebiet von 60 bis 75 Atomprozent Aluminium auf, erfolgt aber bei der Zusammensetzung $LaAl_2$ mit größter Geschwindigkeit. Entsprechende Beobachtungen wurden an der analogen Cer-Verbindung $CeAl_2$ gemacht¹⁾.

Die Verbindung wurde durch Zusammenschmelzen von entsprechenden Mengen von Aluminium und Lanthan hergestellt. Für das Aluminium gab der Lieferant (Aluminium-Verkaufsgesellschaft Berlin) einen Reinheitsgrad von 99,998 % an; für das Lanthan (Dr. W. Franke, Frankfurt/Main) einen solchen von 99 %. Zunächst wurde das Aluminium in einem Magnesiumoxydtiegel aufgeschmolzen, dann das Lanthan stückweise zugegeben und die Legierung unter Umrühren homogen geschmolzen. Der Prozeß verlief ohne merklichen Abbrand oder Schlackenbildung.

Um festzustellen, ob das erhaltene Präparat einheitlich sei, wurden Vergleichsaufnahmen der im Zustandsdiagramm benachbarten Phasen $LaAl_4$ und $LaAl$ hergestellt. Für ersteres wurde die von A. Rossi²⁾ angegebene tetragonale Elementarzelle bestätigt, die Struktur des letzteren scheint noch unbekannt zu sein. Das Pulverdiagramm war linienarm und ließ sich in mehrfacher Weise kubisch indizieren, ohne daß zwischen den einzelnen Möglichkeiten entschieden werden konnte. Die Linien beider Stoffe treten auf den Aufnahmen der Zusammensetzung $LaAl_2$ nicht in merklicher Intensität auf.

Nahezu alle Linien dieser Aufnahmen lassen sich nach Lage und Intensität durch eine Gitterelementarzelle erklären, die mit derjenigen des $CeAl_2$ isomorph und in den absoluten Abmessungen nur wenig größer ist³⁾. $LaAl_2$ kristallisiert mithin im Gittertyp des $MgCu_2$ mit einer Gitterkonstanten $a = 8,115 \text{ \AA}$ ⁴⁾, ist also eine kubische Laves-Phase. Als Dichte ergibt sich $d = 4,76$.

Bezüglich Einzelheiten sei auf die Tabelle I verwiesen. Der effektive Kameraradius von $r = 28,68 \text{ mm}$ wurde nach der asymmetrischen Methode bestimmt. Die Fremdlinien rühren von den erwähnten Zersetzungsprodukten her. Dies ergibt sich daraus, daß ihre Intensität im Verhältnis zu den anderen Linien ansteigt, wenn man die Aufnahme eines Präparates nach einigen Tagen wiederholt. Bei den mit K bezeichneten Linien liegen Koinzidenzen mit Fremdlinien vor. Sie wurden deshalb nicht zur Gitter-

1) R. Vogel, Z. anorg. allg. Chem. 95 (1912) 41.

2) Atti. R. Accad. naz. Lincei, Rend. 17 (1933) 182.

3) Für einen Vergleich einer $LaAl_2$ -Aufnahme mit einem Göttinger $CeAl_2$ -Film danke ich Herrn Prof. Laves herzlichst. — Die Gitterkonstante von $CeAl_2$ beträgt nach Wallbaum $8,04 \text{ \AA}$.

4) Nowotny gibt $8,160 \text{ \AA}$ an; worauf diese Abweichung zurückzuführen ist, kann im Augenblick nicht gesagt werden.

konstantenbestimmung mit herangezogen. Die zur endgültigen a -Bestimmung benutzten Werte sind mit einem Stern versehen.

Tabelle I. Pulveraufnahme einer Legierung der Zusammensetzung LaAl_2 . $\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung, 10 mA, 30 kV. Belichtungszeit: 2 Stunden. Kameradurchmesser: 57,3 mm.

Intensität	$2d$ in mm	$\sin^2 \theta$	$= \Sigma h^2 \cdot q$	hkl	Bemerkungen
3	27,8	0,0558			Fremdlinie
10	36,9	0,0976	$8 \cdot 0,01220$	220	*
9	43,4	0,1337	$11 \cdot 0,01215$	311	*
5	48,5	0,1654			Fremdlinie
1	52,8	0,1942	$16 \cdot 0,01213$	400	
2	54,5	0,2060			Fremdlinie
2				331	schlecht ausmeßbar
2				420	schlecht ausmeßbar
3	61,8	0,2597			Fremdlinie
4	65,8	0,2909	$24 \cdot 0,01212$	422	*
9	70,7	0,2398	$27 \cdot 0,01221$	$\begin{Bmatrix} 333 \\ 511 \end{Bmatrix}$	K
6	77,6	0,3880	$32 \cdot 0,01213$	440	*
7	81,8	0,4240	$35 \cdot 0,01213$	531	K
5	82,5	0,4297	$36 \cdot 0,01194$	$\begin{Bmatrix} 600 \\ 442 \end{Bmatrix}$	nicht völlig getrennt von (531)
4	88,8	0,4848	$40 \cdot 0,01212$	620	*
3	92,8	0,5195	$43 \cdot 0,01209$	533	*
1	96,6	0,5526	$44 \cdot 0,01256$	622	
1				444	
1				$\begin{Bmatrix} 711 \\ 551 \end{Bmatrix}$	schlecht ausmeßbar
3	109,2	0,6595			Fremdlinie
4	111,3	0,6759	$56 \cdot 0,01208$	642	*
6	116,0	0,7145	$59 \cdot 0,01210$	$\begin{Bmatrix} 731 \\ 553 \end{Bmatrix}$	*
4	121,2	0,7545		800	
1				$\begin{Bmatrix} 820 \\ 644 \end{Bmatrix}$	schlecht ausmeßbar
7	139,0	0,8737	$72 \cdot 0,01212$	$\begin{Bmatrix} 822 \\ 660 \end{Bmatrix}$	unscharf
7	145,9	0,9111	$75 \cdot 0,01216$	$\begin{Bmatrix} 751 \\ 555 \end{Bmatrix}$	"
$q = 0,01210$					
$a = 8,115 \text{ \AA}$					

Die Koinzidenzen mit vom Zersetzungsprodukt herrührenden Fremdlinien verfälschen zum Teil auch die Intensitäten. Diese wurden nicht neu berechnet, sondern mit denjenigen des CeAl_2 verglichen, da sich Lanthan

und Cer im Streuvermögen kaum unterscheiden. Man sieht aus Fig. 1, daß die größten Intensitätsanomalien dort auftreten, wo sich den LaAl_2 -Linien Zersetzungslinien überlagern.

Die Atomabstände in LaAl_2 , wie sie sich aus der gefundenen Gitterkonstanten ergeben, sind in Tabelle II den Abständen von Lanthan und Aluminium im elementaren Zustand gegenübergestellt. Die Tabelle enthält außerdem zum Vergleich die entsprechenden Werte von CeAl_2 . Es treten bei der Legierungsbildung gegenüber dem elementaren Zustand

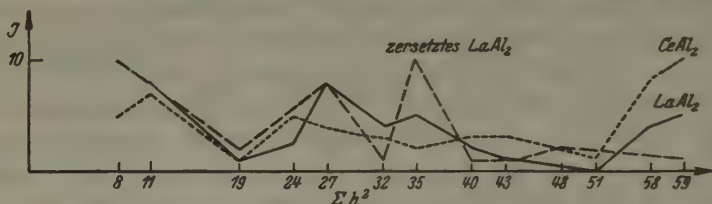


Fig. 1. Vergleich der Intensitäten von LaAl_2 und CeAl_2 .

Abstandsänderungen auf, wie sie für den MgCu_2 -Typ bei großen Radienquotienten typisch sind (vgl. Gustav E. R. Schulze a. a. O.). Das LaAl_2 zeigt also auch in dieser Hinsicht die charakteristischen Merkmale einer Laves-Phase.

Tabelle II.

Vergleich der Atomabstände in Laves-Phasen und Elementen.

	d_{AA}	D_A	$d - D$	d_{BB}	D_B	$d - D$
LaAl_2	3,52	3,64	— 0,12	2,87	2,86	0,01
CeAl_2	3,48	3,73	— 0,25	2,84	2,86	— 0,02

d = Atomabstand in Laves-Phasen (in Å); D = Atomabstand im Element.

Eine eingehendere Darlegung der kristallchemischen Zusammenhänge möge einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben, in der das seit meiner ersten Untersuchung (a. a. O.) veröffentlichte neue Tatsachenmaterial systematisch besprochen werden soll.

Herrn Prof. Dr. H. A. Stuart habe ich für die Bereitstellung der Institutsmittel zur Durchführung dieser Arbeit sehr zu danken. Ferner danke ich Fräulein Dora Witte für die Ausführung der Versuche herzlichst. Ebenso ist es mir eine angenehme Pflicht, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Mitteln ergebenst zu danken.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, am 20. Dezember 1941.

Eingegangen am 22. Dezember 1941.

Azione dei pentossidi del V gruppo sulla cristallizzazione della silice in tungstato sodico fuso.

Di **Giorgio Peyronel**, Milano (Italian).

Nel corso di una mia precedente ricerca (1) ho dimostrato che la silice cristallizza nella fusione di metafosfato sodico sotto forma di cristobalite. Nella fusione di tungstato sodico puro, nello stesso intervallo di temperatura (700—950°), si forma invece la tridimite (2).

Le mie precedenti esperienze avevano inoltre dimostrato che se si aggiunge alla fusione di tungstato sodico una debolissima percentuale (2,8%) di metafosfato sodico, non si forma più tridimite, ma soltanto cristobalite. Si ha lo stesso effetto sostituendo l'anidride fosforica al metafosfato sodico.

Tale diverso comportamento della silice nei due fondenti era stato posto in relazione, nella mia prima memoria, con una presumibile azione cristallochimica del fondente, nel senso che la forma cristallina della silice dipenda dal meccanismo delle reazioni e dai prodotti intermedi che essa può dare con i costituenti il fondente stesso.

Tale azione risultava molto più intensa nel caso del metafosfato sodico che non in quella del tungstato.

Data la somiglianza dei pentossidi del V gruppo, e allo scopo di dimostrare la loro presumibile analogia di comportamento nel processo di cristallizzazione in questione, ho sottoposto la silice anche all'azione dei pentossidi di vanadio e di arsenico sciolti in tungstato sodico fuso.

I risultati ottenuti confermano pienamente le previsioni poichè anche in questo caso, e con concentrazioni di questi ossidi nel tungstato più basse di quelle usate nella precedente ricerca, si ottiene sempre soltanto cristobalite, e non tridimite, come nel tungstato puro.

Le esperienze vennero eseguite partendo da acido silicico amorfo e da tungstato di sodio puri. I prodotti ottenuti, liberati dal fondente per dissoluzione in acqua, furono sottoposti all'esame microscopico e a quello röntgenografico col metodo delle polveri e radiazione $Fe K \alpha$ non filtrata.

Le fusioni furono fatte in crogiolo di platino e solo alla temperatura di 850°, pochè le esperienze precedenti avevano dimostrato una uniformità di comportamento del P_2O_5 tra 750° e 950°.

In crogiolo di porcellana non verniciata usando come fondente il tungstato puro si ottiene della tridimite impura: ciò fa pensare che la por-

cellana venga aggredita dalla fusione e che le impurezze che così passano nel bagno abbiano una influenza sulla cristallizzazione della silice.

I cristalli che si ottengono in crogiolo di platino con tungstato di sodio puro hanno la forma (tavolette esagonali) e danno il fotogramma ai raggi X caratteristici della tridimite.

Si studiò l'effetto dell'anidride vanadica e dell'anidride arsenica a varie concentrazioni e furono ripetute le esperienze con concentrazioni minori di anidride fosforica, sotto forma di pirofosfato di sodio (a differenza delle prime esperienze in cui si fece uso del metafosfato e dell'anidride).

Le esperienze con piroantimoniato potassico non diedero dei risultati positivi poichè l'anidride antimonica che si libera nella fusione si decompone in tetrossido di antimonio che separandosi allo stato cristallino non esercita più un'azione mineralizzante sulla silice presente.

La concentrazione minima dei tre pentossidi usate nel corso di queste esperienze corrispondono ai seguenti rapporti molecolari tra il pentossido X_2O_5 e rispettivamente il tungstato e la silice adoperati ($SiO_2 = 10\%$ in peso del tungstato):

$$X_2O_5 : Na_2WO_4 = 0,01$$

$$X_2O_5 : SiO_2 = 0,02.$$

Con tali rapporti molecolari si ha ancora un effetto cristallizzante dei pentossidi del V gruppo sulla silice nettamente sensibile, poichè quest'ultima risulta pressochè quantitativamente trasformata in cristobalite. All'esame microscopico sono ancora visibili rarissimi cristalli di tridimite, in forma di lamelle esagonali, che tuttavia non sono sufficienti per dare nei fotogrammi le linee caratteristiche di questa fase. I fotogrammi delle polveri, molto netti, corrispondono unicamente a quello della cristobalite pseudomonometrica stabile a bassa temperatura.

Per concentrazioni dei pentossidi superiori a quelle indicate, l'effetto cristallizzante è naturalmente ancora maggiore e la tridimite risulta assente.

Le principali distanze reticolari osservate nel fotogramma della cristobalite sono messe a confronto nella seguente tabella con quelle date da F. W. Barth (3):

Da quanto precede risulta chiaramente dimostrato che anche le anidridi vanadica e arsenica, come l'anidride fosforica, esercitano un'azione molto energica e determinante sulla natura del prodotto di cristallizzazione della silice in una fusione di tungstato sodico.

Circa il meccanismo di questa cristallizzazione, così diverso nei due casi descritti, si può ammettere un'azione cristallochimica del fondente nel

Tabella. Distanze reticolari della cristobalite.

$h\ k\ l$	d [Barth (3)]	I	d osservate	I	$h\ k\ l$	d [Barth (3)]	I	d osservate	I
1 1 1	4,05	10	4,128	ff	1 3 3	1,612	4	1,612	f
2 1 0	3,15	4	3,161	f	1 2 4	1,527	2	1,533	fm
2 1 1	2,85	5	2,860	f	2 3 3	1,499	2	1,496	fm
2 2 0	2,48	9	2,503	ff	2 2 4	1,430	3	1,433	fm
1 1 3	2,12	1	2,137	m	1 3 4	1,365	1	1,367	m
2 2 2	2,025	2	2,026	m	1 5 0				
					3 3 3	1,338	1	1,330	m
					1 1 5				
2 3 0	1,933	3	1,942	fm	2 3 4	1,301	1	1,301	m
1 2 3	1,873	3	1,877	fm	2 5 0				
1 4 0	1,695	2	1,695	fm	1 2 5	1,278	1	1,281	m
2 3 3					0 3 5	1,205	1	1,204	m
					3 3 4				

senso indicato e discusso nella prima memoria su quest'argomento: tale azione potrebbe esplicarsi attraverso una serie di reazioni a catena tra silice e fondente in cui i prodotti intermedi tra la silice amorfa che si discioglie e la silice cristallina che si forma potrebbero essere determinanti per la natura cristallina di quest'ultima. I pentossidi del V gruppo, partecipando a queste reazioni, orienterebbero la cristallizzazione verso la forma cristobalite, forse, come venne già prospettato nella prima nota (1), per il comparire tra i prodotti intermedi del piroderivato di silicio. Nonostante che il pirovanadato e il piroarseniato di silicio non siano ancora noti, come il pirofosfato SiP_2O_7 , si può tuttavia ritenere possibile la loro esistenza e il loro intervento nel meccanismo in questione.

La formazione di cristobalite invece di tridimite in queste fusioni potrebbe essere ascritta anche a una diversa solubilità delle due fasi in presenza dei pentossidi del V gruppo. La cristobalite risulterebbe così più solubile in tungstato puro, mentre la tridimite sarebbe solubilissima nello stesso fondente addizionato di debolissime percentuali di pentossidi del V gruppo. Questa seconda ipotesi sembra tuttavia meno probabile data la diluizione estrema dei pentossidi usati.

Riassunto.

Si dimostra, in continuazione di un precedente lavoro, che i pentossidi del V gruppo (P_2O_5 , V_2O_5 , As_2O_5) sciolti in tungstato sodico fuso esercitano un'azione mineralizzante specifica sull'anidride silicica. Anche per concentrazione di questi pentossidi pari a 1 molecola su 100 di tungstato e a 2 molecole per 100 di silice, quest'ultima viene trasformata a 850° quanti-

tativamente in cristobalite mentre alla stessa temperatura, in tungstato sodico puro, si ottiene normalmente la tridimite. Si prospettano due possibili spiegazioni di questo fenomeno.

Zusammenfassung.

Es wurde, als Fortsetzung einer früheren Arbeit (1), die Wirkung der freien Pentoxyde der V. Gruppe (P_2O_5 , V_2O_5 , As_2O_5) in Na_2WO_4 -Schmelzen auf die Kristallisation des SiO_2 untersucht.

SiO_2 wird auch mit sehr kleinen Mengen dieser Pentoxyde (1 Mol X_2O_5 : 100 Mol. Na_2WO_4 und 2 Mol. X_2O_5 : 100 Mol. SiO_2) bei 850° fast quantitativ in Cristobalit umgewandelt, während sich bei der gleichen Temperatur in reinem Na_2WO_4 immer nur Tridymit bildet. Diese Tatsache läßt sich durch die katalytische, kristallochemische Wirkung der Pentoxyde der V. Gruppe erklären, wie in der früheren Arbeit dargelegt wurde.

Bibliografia.

1. G. Peyronel, Z. Kristallogr. (A) **95** (1936) 274.
2. F. P. Dwyer, D. P. Mellor, J. Proc. Soc. New-South Wales **67** (1934) 420; **68** (1934) 47.
3. F. W. Barth, Amer. J. Sci. **224** (1932) 97.

Milano, Istituto di Chimica Industriale della R. Università, 15 novembre 1941 XX.

Eingegangen am 3. Dezember 1941.

Kristallstruktur und innerkristalline Quellung des Montmorillonits.

Von U. Hofmann und A. Hausdorf, Rostock¹⁾.

Seit der Entdeckung der innerkristallinen Quellung des Montmorillonits durch Hofmann, Endell und Wilm²⁾ haben die Probleme dieses eigenartigen Vorganges von Jahr zu Jahr steigende Bearbeitung gefunden. Da die Aufklärung der innerkristallinen Quellung eng mit der Erforschung der Kristallstruktur des Montmorillonits zusammenhängt, wollen wir zunächst einen kurzen Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung auf beiden Gebieten geben.

Die Struktur des Montmorillonits.

Hofmann, Endell und Wilm sowie Maegdefrau und Hofmann³⁾ haben versucht nachzuweisen, daß die Silikatschichten des Montmorillonits die Struktur des Pyrophyllits besitzen (vgl. Fig. 1a). In

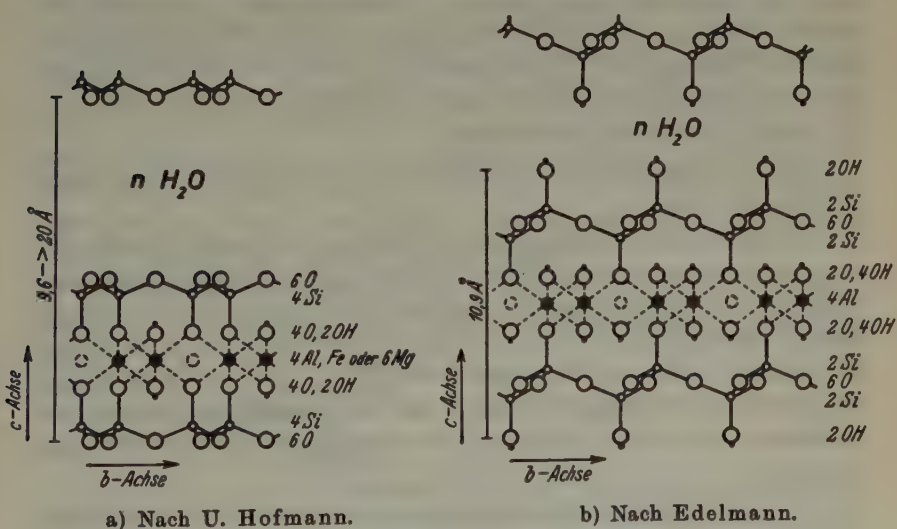


Fig. 1. Struktur des Montmorillonit.

1) Dissertation von Dr. phil. A. Hausdorf, Rostock 1939.

2) U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm, Z. Kristallogr. (A) 86 (1933) 340.

3) E. Maegdefrau und U. Hofmann, Z. Kristallogr. (A) 98 (1937) 299.

dieser Struktur sind 2 *Si-O*-Sechsecknetze mit einer in der Mitte liegenden *Al-OH*-Schicht verbunden, so daß jedes *Si*-Ion im Mittelpunkt eines Tetraeders von *O*-Ionen und jedes *Al*-Ion im Mittelpunkt eines Oktaeders aus 4 *O*-Ionen und 2 *OH*-Ionen liegt. Zusammen bilden diese Schichten ein Paket, das im folgenden der Kürze halber als Silikatschicht bezeichnet werden soll. Die *a*- und *b*-Achsen liegen parallel zu der Schichtebene, die *c*-Achse steht senkrecht dazu. Die Silikatschicht besitzt die Zusammensetzung $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$. An Stelle der 4 *Al*-Ionen des in Fig. 1a gezeigten Ausschnittes aus der Silikatschicht können 6 *Mg*-Ionen treten. So entsteht der magnesiumhaltige Montmorillonit mit der Silikatschicht $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$, nach dem Vorkommen bei Hector in Kalifornien „Hectorit“¹⁾ genannt. Bei Ersatz dieser Ionen durch *Fe*-Ionen wird der Nontronit erhalten. Meist enthalten die natürlichen Montmorillonite in den Oktaederschichten mehrere dieser Kationen in isomorpher Mischung. Gelegentlich ist die Zahl dieser Kationen auch etwas niedriger, als es die Formel verlangt, wobei das Defizit an positiven Ladungen durch Übergang eines Teils der *O*-Ionen der Oktaederschicht in *OH*-Ionen oder durch anderen Ausgleich kompensiert werden kann.

In der Beidellit genannten Varietät ist der Gehalt an (*Al*- und *Fe*-) Ionen im Vergleich zu dem Gehalt an *Si*-Ionen zu hoch. Dies rührt nach Marshall²⁾ daher, daß in den Tetraederschichten ein Teil der *Si*-Ionen durch *Al*-Ionen ersetzt ist. Das Defizit an positiver Ladung kann ausgeglichen werden z. B. durch einen Überschuß an dreiwertigen *Al*- (und *Fe*-) Ionen in den Oktaederschichten.

Alle diese Mineralien bilden zusammen die Gruppe des Montmorillonits in weiterem Sinne.

Die charakteristische Besonderheit aller Mineralien der Montmorillonitgruppe ist, daß zwischen die Silikatschichten reversibel Wasser aufgenommen werden kann. Durch diese innerkristalline Quellung wird der Abstand der Silikatschichten von etwa 10 Å bis 20 Å und darüber vergrößert. Die innerste intensive (0 0 *l*)-Interferenz (0 0 1), die dem Abstand der Silikatschichten entspricht, kann dabei alle beliebigen Zwischenwerte annehmen, so daß die Quellung und die Entquellung ein kontinuierliches Bild geben.

Die vollständige idealisierte Formel des Montmorillonits lautet also $\{Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]\} + nH_2O$, wobei nH_2O das Quellungswasser bedeutet.

1) H. Strese und U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. **247** (1941) 65.

2) C. E. Marshall, Z. Kristallogr. (A) **91** (1935) 433; J. Soc. chem. Ind. **54** (1935) 393.

Die Änderung des Schichtabstandes bei der Quellung gibt die Möglichkeit, alle Röntgeninterferenzen des Montmorillonits eindeutig zu indizieren. Dabei zeigt sich das auffällige Ergebnis, daß nur Interferenzen von Netzebenen parallel und senkrecht zu den Silikatschichten auftreten und keine schräg dazu verlaufenden (hkl)-Interferenzen (Fig. 2). Hieraus schlossen Hofmann und Bilke¹⁾ und Maegdefrau und Hofmann²⁾, daß der Montmorillonitkristall kein in den drei Dimensionen regelmäßiges Raumgitter mehr besitzt, sondern daß die einzelnen Silikatschichten nur noch parallel und in annähernd gleichem Abstand übereinander liegen ohne periodisch regelmäßige Orientierung zueinander in Richtung der a - und b -Achsen. Die Folge der Silikatschichten in der c -Richtung gibt wie bei einem Raumgitter die ($00l$)-Interferenzen. An die Stelle der ($hk0$)-Interferenzen treten jetzt in gleicher Lage die Kreuzgitterinterferenzen der einzelnen Silikatschichten mit den Indizes (hk). Tatsächlich zeigen auch die meisten (hk)-Interferenzen der Fig. 2 den für Kreuzgitterinterferenzen typischen langsameren Abfall der Intensität nach größeren ϑ -Winkeln³⁾. Die (hkl)-Interferenzen des Raumgitters müssen verschwinden, da die Netzebenen schräg zu einer Silikatschicht in den darauffolgenden Silikatschichten keine übereinstimmenden Atomlagen mehr finden.

Montmorillonit besitzt ein ungewöhnlich hohes Kationenaustauschvermögen von ca. 100 mval/100 g. Durch zahlreiche Untersuchungen⁴⁾ ist nachgewiesen worden, daß die austauschfähigen Kationen zum Teil zwischen den Silikatschichten liegen. Sie sind dort wahrscheinlich in der gleichen Weise gebunden wie die K -Ionen der Glimmer, dadurch, daß die Silikatschichten durch Ersatz der Si -Ionen durch Al -Ionen oder durch unvollständigen Gehalt an Kationen der Oktaederschichten oder durch andere Ursachen eine negative Ladung tragen⁵⁾.

Seit dem Erscheinen der Arbeit von Maegdefrau und Hofmann⁶⁾ sind zwei neue Strukturvorschläge für Montmorillonit veröffentlicht worden.

1) U. Hofmann und W. Bilke, Kolloid-Z. 77 (1936) 238.

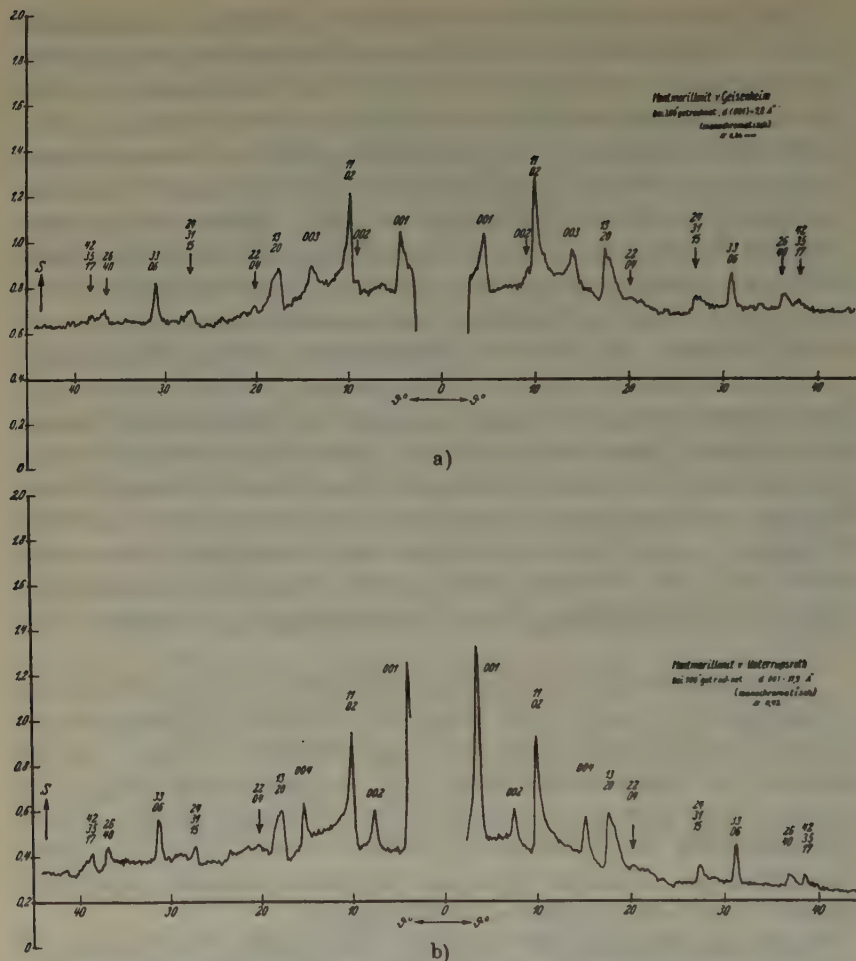
2) Siehe Anmerkung 3, S. 265.

3) M. v. Laue, Z. Kristallogr. (A) 82 (1932) 127.

4) C. E. Marshall, Z. Kristallogr. (A) 90 (1935) 8; U. Hofmann und W. Bilke, Kolloid-Z. 77 (1936) 238; U. Hofmann und K. Giese, Kolloid-Z. 87 (1939) 21; J. E. Gieseking, Soil Sci. 47 (1939) 1; U. Hofmann und J. Endell, Angew. Chem. 52 (1939) 708, Beihefte Nr. 35.

5) W. Noll, Chemie d. Erde 10 (1936) 129; C. E. Marshall, Z. Kristallogr. 91 (1935) 433; J. Soc. chem. Ind. 54 (1935) 393.

6) Siehe Anmerkung 3, S. 265.



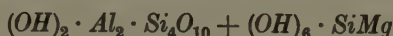
Die beiden Debye-Aufnahmen sind mit monochromatischer $CuK\alpha$ -Strahlung aufgenommen und zur Erreichung höchster Genauigkeit von Hand photometriet worden.

Der Kreuzgittertyp der (hk) -Interferenzen ist besonders deutlich bei den Interferenzen (11, 02), (13, 20) und (24, 31, 15) gegenüber (001) und (003) bzw. (002) und (004) zu erkennen.

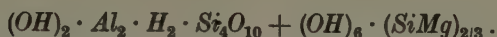
Von den beiden für die Abbildung ausgewählten Bentoniten besitzt das Montmorillonit von Geisenheim große technische Bedeutung als das Mineral des deutschen Bentonits. Er zeigt verhältnismäßig unscharfe Interferenzen. Im Gegensatz dazu liefert der Montmorillonit von Unterrupsroth ein besonders scharfes Röntgenbild. Die beiden Photometerkurven geben also die Grenzen wieder, in denen die Interferenzscharfe der Montmorillonite schwankt.

Fig. 2. Photometerkurven von Montmorillonit.

Lapparent¹⁾ nimmt an, daß glimmerartige Schichten mit brucitartigen Schichten abwechseln mit der Zusammensetzung:



oder



Die chemische Zusammensetzung des Montmorillonits zwingt nicht zu einer solchen komplizierten Struktur, vielmehr läßt sie sich — wie vorstehend gezeigt wurde — unter Berücksichtigung der bei Silikaten bekannten isomorphen Vertretungen leicht in die alte Montmorillonitformel einfügen. Dazu sprechen aber gegen die Struktur von Lapparent entscheidende Gründe. Seine Doppelschicht soll einen Gitterabstand von 14 Å haben. Das ist unvereinbar damit, daß der Montmorillonit durch Trocknen leicht und reversibel auf einen Schichtabstand von unter 11 Å gebracht werden kann. Ebenso sinkt der Wassergehalt schon bei mäßigem Trocknen weit unter den Betrag der Formel. Endlich ist ein isomorpher Ersatz von Mg- und Si-Ionen in einer Brucitschicht ohne Beispiel und darum wenig wahrscheinlich.

Einen der Struktur von Hofmann näher verwandten Vorschlag haben kürzlich Edelman und Favejee²⁾ veröffentlicht, den Fig. 1b wiedergibt. Der Vorschlag entspricht der Formel $Al_2(OH)_4 \cdot Si_4O_8(OH)_2$ für die Silikatschicht, also wieder einem wesentlich höheren Gehalt an OH-Gruppen. Diese werden dadurch in Gitter untergebracht, daß die SiO-Tetraeder in den Si-O-Sechseckschichten mit den freien Spitzen nicht alle in die Al-OH-Schicht eingefügt sind, sondern abwechselnd nach außen aus der Schicht herausgedreht sind und dort OH-Ionen tragen. Zugleich sind die dadurch entstehenden Lücken in der Al-O-OH-Schicht durch OH-Ionen ausgefüllt. Diese Struktur soll insbesondere den Basenaustausch und die innerkristalline Quellung besser erklären.

Gegen diesen Strukturvorschlag spricht zunächst, daß die Bestimmung des Wassergehalts des Montmorillonits keinen Beweis für das Vorhandensein von 6 OH-Ionen auf 2 Al- oder 4 Si-Ionen gibt, vielmehr gibt die Kurve der thermischen Entwässerung nur eine deutliche Haltestrecke zwischen 200 und 400° mit anschließendem scharfen Abfall³⁾, die gut dem Gehalt von 2 OH-Ionen der Formel $Al_2(OH)_2 \cdot Si_4O_{10}$ entspricht⁴⁾. Dabei ist zu

1) J. de Lapparent, Z. Kristallogr. **98** (1937) 233; C. R. Acad. Sci. Paris **209** (1939) 279.

2) C. H. Edelman und J. Ch. L. Favejee, Z. Kristallogr. **102** (1940) 417.

3) U. Hofmann und J. Endell, Angew. Chem. **52** (1939) 708, Beihefte Nr. 35.

4) Edelman und Favejee beschreiben, daß sie bei der Wiederbewässerung von getrocknetem Na-Montmorillonit über zu 44% gesättigtem Wasserdampf

beachten, daß die thermische Entwässerungskurve bei allen anderen ähnlichen Mineralien wie Kaolinit, Glimmer u. a. m. stets deutlich erkennen läßt, wann Wasser aus den *OH*-Ionen abgespalten wird.

Weiter liegt der Schichtabstand trockener, aber noch reversibel quellfähiger Montmorillonite zwischen 9,8 und 10,2 Å, der vollständig getrockneter, aber noch 2 *OH*-Ionen enthaltener Montmorillonite bei 9,6 Å¹⁾, also gut zwischen den Werten der Glimmer und des Pyrophyllits, deren Schichtstruktur unserer Montmorillonitstruktur entspricht. Bei dem Vorschlag von Edelman würden die aus den Schichten herausragenden *OH*-Ionen oder die nach ihrer Abspaltung übriggelassenen *O*-Atome eine so enge Annäherung erschweren. Nach Edelman sollen bei diesen getrockneten Montmorilloniten die aus der Schicht herausragenden *OH*-Ionen erhalten bleiben, während die *OH*-Ionen der *Al-O-OH*-Schicht abgespalten werden. Dann würde aber der Schichtabstand im trocknen Zustand noch 10,9 Å betragen, selbst wenn die *OH*-Ionen zweier übereinanderliegender Schichten sich so weit ineinander schieben, daß sie auf eine Ebene rücken.

Andererseits sehen wir nicht ein, wieso der Strukturvorschlag von Edelman durch die Einführung der aus der Silikatschichtoberfläche herausragenden *OH*-Ionen, für deren Anordnung es keinen Analogiefall gibt, eine bessere Erklärung für die innerkristalline Quellung und den hohen Wert des Basenaustausches bei Montmorillonit bringen soll als der alte Strukturvorschlag, nach dem die austauschfähigen Kationen zum Teil in glimmerartiger Weise an die Oberfläche der Silikatschichten gebunden sind und durch ihre Hydratation und Dissoziation die innerkristalline Quellung bewirken oder wenigstens beeinflussen. Auch ist die Zahl der *OH*-Ionen in der Deckschicht in Edelmanns Vorschlag zu groß für den Basenaustausch.

eine geringere Wasseraufnahme erreichten als bei nicht vorher getrocknetem Montmorillonit. Sie leiten daraus ab, daß beim Trocknen auf 300° bereits zwei Hydroxylgruppen abgespalten worden seien. Abgesehen davon, daß sich hieraus nur ein Gehalt von 4 und nicht von 6 *OH*-Ionen ergebe, ist der Beweis auch deswegen nicht bindend, da bei Befeuchten von getrocknetem Montmorillonit mit Wasserdampf besonders wenn jener austauschfähige *Na*-Ionen enthält, allgemein eine schwer zu überwindende Verzögerung der Wasseraufnahme erfolgt, worauf unter anderem G. Keppeler (Ber. Dtsch. Keram. Ges. 19 [1938] 159) hingewiesen hat und was unsere Messungen in Tabelle II zeigen. Nach gründlichem Befeuchten mit Wasser stellen sich aber über Wasserdampf wieder die höheren Wasserwerte ein. Bei *Ca*-Montmorillonit ist zudem diese Verzögerung sehr viel geringer.

Das bei 300° aus *OH*-Gruppen abgespaltene Wasser soll nach Edelman aus den *OH*-Gruppen der *Al-O-OH*-Oktaederschichten stammen. Diese sollten dann, wie die Wasserwerte nach Behandeln mit Wasser zeigen, wieder regeneriert werden können, was der Erfahrung bei Kaolinit und anderen Silikaten widerspricht.

1) Siehe Anmerkung 3, S. 269.

Sie würde bei vollständigem Ersatz aller H -Ionen einen S -Wert von 500 mval und darüber ergeben.

Endlich gibt es für die Bindung der austauschfähigen Kationen durch Ersatz des Wasserstoffs der OH -Ionen in der Oberfläche der Silikatschichten kein Beispiel. Die Mineralien, deren Silikatschichten eine Oberfläche von OH -Ionen besitzen wie Kaolinit und Halloysit enthalten keine Kationen zwischen den Silikatschichten. Dagegen zeigen die Glimmer, daß an die Oberfläche von Silikatschichten, die dem alten Strukturvorschlag für Montmorillonit entsprechen, Kationen gebunden sein können, so daß der alte Strukturvorschlag eine näherliegende Deutung für die Existenz der zwischen den Silikatschichten des Montmorillonits liegenden Kationen gibt. Daß die Glimmer im Gegensatz zu Montmorillonit keine innerkristalline Quellung zeigen, gibt keinen Grund, deswegen für Montmorillonit eine andere Struktur der Silikatschichten zu verlangen. Denn Hofmann und J. Endell¹⁾ konnten zeigen, daß Montmorillonit durch Erhitzen auf z. B. 400° in nicht mehr quellende, glimmerartige Produkte überführt werden kann, ohne daß das Wasser aus den OH -Gruppen abgespalten wird, also ohne beträchtliche Änderung der Struktur der Silikatschichten. Der Montmorillonit verhält sich also bei diesem Versuch wie die instabile Vorstufe, die in das stabile Endprodukt der Glimmer übergeht.

Zweifellos enthalten die innerkristalline Quellung des Montmorillonits und sein Kationenaustausch noch manche ungeklärte Frage, aber wir können bei Betrachtung des Strukturvorschlags von Edelman keinen Grund sehen, der zum Verlassen unseres alten, einfacheren Strukturvorschlags zwingt.

Gegen unsere Annahme, daß die Silikatschichten im Montmorillonitkristall zwar noch parallel und in ähnlichem Abstand übereinanderliegen, aber keine periodische Orientierung in Richtung der in den Silikatschichten liegenden a - und b -Achsen zu einander besitzen, und daß dementsprechend das Interferenzbild des Montmorillonit außer den $(00l)$ -Interferenzen nur Kreuzgitterinterferenzen $[(hk)-\text{Interferenzen}]$ der einzelnen Silikatschichten zeigt, haben kürzlich Hendricks und Ross¹⁾ eine Reihe von Einwendungen erhoben, die wir im folgenden wegen der Schwierigkeit und der Bedeutung der angeschnittenen Fragen eingehend diskutieren müssen.

1. Schreiben Hendricks und Ross, daß das Auftreten von $(hk0)$ -Interferenzen zeigt, daß eine gewisse Regelmäßigkeit der Orientierung der Silikatschichten zueinander in a - und b -Richtung vorliegen müsse. Bei völlig regelloser Lagerung müßten alle $(hk0)$ -Interferenzen verschwinden.

1) St. B. Hendricks und C. S. Ross, Z. Kristallogr. 100 (1939) 251.

— Dies ist vollkommen richtig. Der Einwand wird aber dadurch belanglos, daß an Stelle der $(h\ k\ 0)$ -Interferenzen die $(h\ k)$ -Interferenzen der einzelnen Silikatschichten treten, deren Maxima dieselben Glanzwinkel besitzen wie die entsprechenden $(h\ k\ 0)$ -Interferenzen, wie dies zuerst v. Laue¹⁾ theoretisch abgeleitet hat und Hofmann und Wilm²⁾ an feinkristallinen Kohlenstoffen experimentell bestätigt haben.

2. Die geringe Zahl der auftretenden $(0\ 0\ l)$ -Interferenzen und ihre Unschärfe zeige, daß eine Störung der periodischen Ordnung in Richtung der c -Achse vorliege. Dieser Faktor würde die $(h\ k\ 0)$ -Intensitäten nicht beeinflussen, wohl aber die $(h\ k\ l)$ -Interferenzen schwächen und verbreitern und schließlich zu ihrem Verschwinden führen.

Hierzu ist zu sagen, daß die $(0\ 0\ l)$ -Interferenzen, insbesondere $(0\ 0\ 1)$, oft recht scharf und sehr intensiv sind, wie dies zum Beispiel deutlich auf den Photometerkurven in Fig. 2 zu sehen ist. Zudem würde der Einfluß einer Störung längs der c -Achse die Intensität und Schärfe der $(h\ k\ l)$ -Interferenzen nur im entsprechenden Verhältnis schwächen wie die der $(0\ 0\ l)$ -Interferenzen. Jene müßten also ähnlich scharf und deutlich sichtbar sein wie diese.

3. Hendricks und Ross messen die absolute Intensität der (33) , (06) -Interferenz und finden eine sehr gute Übereinstimmung mit dem für eine einzelne Pyrophyllitschicht berechneten Wert. Sie sehen darin den Beweis für die Deutung als $(3\ 3\ 0)$, $(0\ 6\ 0)$ -Interferenz eines Gitters, dessen Silikatschichten wie bei Dickit, Pyrophyllit, Talk und Vermiculit gegeneinander längs der b -Achse um $\frac{n}{6}b$ versetzt sind.

Das Ergebnis stimmt aber ebenso ausgezeichnet überein mit unserer Annahme, daß die sogenannten $(h\ k\ 0)$ -Interferenzen die $(h\ k)$ -Interferenzen einer einzelnen Silikatschicht sind, da nach allem, was man bisher weiß, die Berechnung für die Intensitäten der $(h\ k)$ -Interferenzen der einzelnen Silikatschichten dieselbe ist, wie sie Hendricks und Ross oben für die $(h\ k\ 0)$ -Intensitäten angewendet haben.

4. Hendricks und Ross machen darauf aufmerksam, daß eine einzelne Silikatschicht, da sie aus 7 Atomschichten besteht, streng genommen nicht ein Kreuzgitter darstelle, sondern in Wirklichkeit einem sehr dünnen Kristall entspräche, und daß in diesem die $(h\ k\ l)$ -Ebenen ebenso bedeutsam seien wie die $(h\ k\ 0)$ -Ebenen. Es müsse also auch die einzelne Silikatschicht $(h\ k\ l)$ -Interferenzen geben.

1) M. v. Laue, Z. Kristallogr. (A) 82 (1932) 127.

2) U. Hofmann und D. Wilm, Z. Elektrochem. 42 (1936) 504.

Es ist richtig, daß die einzelne Silikatschicht infolge ihrer Dicke kein unendlich dünnes Kreuzgitter mehr darstellt, aber dem Raumgitter eines Kristalls entspricht sie trotzdem nicht, denn es fehlt in der einzelnen Silikatschicht eine periodische Ordnung längs der Schichtnormalen. Es fehlt ihr also die dreidimensionale Periodizität eines Raumgitters, und mit dem Fehlen dieser dritten periodischen Ordnung fallen alle (hkl) -Interferenzen weg.

Bei der geringen Dicke der Silikatschicht von $6,54 \text{ \AA}$ (zwischen den Mittelpunkten der obersten und untersten O-Atome gemessen) gegenüber der großen Ausdehnung von ca. 1000 \AA und darüber entspricht das Verhalten einer solchen Silikatschicht durchaus dem eines Kreuzgitters, das statt aus Punkten aus senkrecht zur Gitterebene stehenden Stäben geringer Ausdehnung besteht¹⁾. Dementsprechend zeigt ein großer Teil der (hk) -Interferenzen deutlich den für Kreuzgitterinterferenzen typischen allmählichen Abfall der Intensitäten nach größeren ϑ -Winkeln (Fig. 2), wenn dieser auch schmäler ist, als es unendlich dünne Kreuzgitter erwarten lassen²⁾. Diese Verbreiterung der Interferenzen nach größeren ϑ -Winkeln wird dadurch hervorgerufen, daß die (hk) -Interferenz nicht nur dann ausgesandt wird, wenn der einfallende Röntgenstrahl mit der Normalen zur Kreuzgitterebene denselben Winkel bildet wie der Interferenzstrahl „symmetrischer Fall“ (Fig. 3a), sondern auch wenn beide Winkel in einem ge-

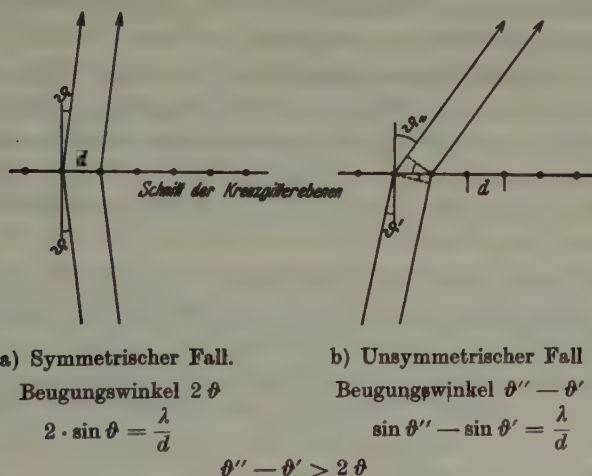


Fig. 3. Erklärung der Verbreiterung der Kreuzgitterinterferenz nach größeren ϑ -Winkeln.

1) Siehe Anmerkung 1, S. 272.

2) Vgl. die Fig. 12 bei Hofmann und Wilm, Z. Elektrochem. 42 (1936) 504.

wissen Bereich verschieden sind, „unsymmetrischer Fall“ (Fig. 3b). In allen unsymmetrischen Fällen haben die Interferenzen einen größeren Beugungswinkel als im symmetrischen Fall. Sie schließen sich also an die „symmetrische“ $(h\ k)$ -Interferenz, deren Lage der $(h\ k\ 0)$ -Interferenz im Raumgitter entspricht, noch größeren ϑ -Winkeln an und verursachen den allmählichen Abfall der Intensität.

Zur Kontrolle läßt sich auch auf einem anderen, weniger exakten Wege ableiten, daß keine deutlich von den $(h\ k\ 0)$ -Interferenzen getrennten $(h\ k\ l)$ -Interferenzen auftreten können: Es läßt sich leicht berechnen, daß infolge der geringen Dicke der Silikatschicht Röntgeninterferenzen von Netzebenen schräg zu der Schichtnormale sehr breit werden. So berechnet sich z. B. für eine solche „ $(06l)$ -Interferenz“, deren ϑ nur um 2° größer wäre als ϑ „ (060) “, nach den von Brill¹⁾ und v. Laue²⁾ gegebenen Formeln für eine Debye-aufnahme mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung in einer Kammer von $\frac{180}{\pi}$ mm Durchmesser und einem zylindrischen Präparat von 0,5 mm Durchmesser bei der Dicke der Silikatschicht von 6,54 Å eine Halbwertsbreite von ca. 2,6 mm = $5,2^\circ$. Da in der einzelnen Silikatschicht die „c-Periode“ unbestimmt ist und die Dicke der Schicht nur 7 Atomschichten beträgt, kann ferner eine sehr große Zahl solcher unendlich dicht beieinanderliegender „ $(h\ k\ l)$ -Interferenzen“ auftreten. Dies und ihre große Halbwertsbreite läßt sie verschmelzen und im allmählichen Abfall der $(h\ k)$ -Interferenz zu größeren ϑ -Winkeln sowie in der Untergrundschwärzung aufgehen³⁾.

5. Hendricks und Ross liefern aber auch einen interessanten experimentellen Beitrag zur Struktur des Montmorillonits. Sie beschreiben die Interferenzen, die sie mit monochromatischen Elektronenstrahlen an durchstrahlten Aggregaten von Montmorillonit von Otaya (Kalifornien) und von dem Magnesium enthaltenden Bentonit von Hector („Hectorit“) erhielten.

Die Aggregate waren durch Eindunsten einer dünnen Suspension auf der Trägerfolie erhalten worden und waren mit den Silikatschichten parallel zur Folienebene orientiert. Die Aggregate lieferten senkrecht zum Elektronenstrahl orientiert auf eine ebenfalls senkrecht zum Elektronenstrahl montierte Platte die bekannten $(h\ k\ 0)$ - bzw. $(k\ h)$ -Interferenzen. Bei einer Drehung der Aggregate um eine zu dem Elektronenstrahl senk-

1) R. Brill, Kolloid-Z. 55 (1931) 164.

2) M. v. Laue, Z. Kristallogr. 64 (1926) 115.

3) Vgl. hierzu auch die entsprechenden Angaben über das Verschwinden der $(h\ k\ l)$ -Interferenzen bei feinkristallinen Kohlenstoffen in der Arbeit von Hofmann und Wilm, Z. Elektrochem. 42 (1936) 504.

rechte Achse verwandelten die Interferenzkreise sich in Ellipsen, deren Kurvenzug wieder in einzelne Bögen unterteilt war. Die einzelnen elliptischen Bögen rückten in die Lage von (hkl) -Interferenzen wie (201), (131) und (133), (13 $\bar{3}$). Bestünden die Aggregate aus Kreuzgittern, so sollten sie bei der Drehung kontinuierliche, nicht in Bögen unterteilte Ellipsen liefern. Kikuchi-Linien konnten nicht beobachtet werden, da es sich ja um polykristalline Aggregate handelte.

Hierzu ist zu sagen, daß Aggregate aus eindeutig in Raumgittern geordneten Kristallen wie von Pyrophyllit bei gleicher Untersuchung sehr viel besser entwickelte (hkl) -Bögen gaben. Diese Mineralien zeigten auch bei der Aufnahme ungeordneter Aggregate mit Röntgenstrahlen deutliche (hkl) -Interferenzen, während schlechter geordnete Aggregate von Montmorillonit auch bei der Untersuchung von Hendricks und Ross mit Elektronenstrahlen neben den $(h k 0)$ -Interferenzen keine (hkl) -Interferenzen erkennen ließen. — Weiter ist das Auftreten von kontinuierlichen Ellipsen bei Kreuzgitteraggregaten zwar theoretisch abgeleitet¹⁾, aber unseres Wissens noch durch keine Aufnahme praktisch belegt, die man mit den Bildern von Montmorillonit vergleichen könnte. Die einzelne Silikatschicht des Montmorillonits stellt kein unendlich dünnes Kreuzgitter aus nur einer Atomschicht dar, wie dies oben dargelegt wurde, sondern ein Kreuzgitter aus Stäben gewisser Länge, also von einer gewissen Dicke (6,54 Å). Hendricks hält es selbst für möglich, daß dies zu einer Änderung der für Kreuzgitter von nur einer Atomschicht abgeleiteten Interferenzbilder führt. Vielleicht bewirkt schon die Dicke der Schicht die Veränderung der kontinuierlichen Ellipsen in Richtung auf (hkl) -Bögen, ähnlich wie die Debye- (hk) -Interferenzen eines solchen Kreuzgitters eine nach größeren ϑ -Winkeln schärfere Ausbildung zeigen als die eines ideal dünnen Kreuzgitters²⁾. Man wird bei dem geringen experimentellen Material, das über solche Elektronenaufnahmen vorliegt, vorsichtig sein müssen, aus den an sich sehr interessanten Beobachtungen von Hendricks und Ross weitgehende Schlüsse zu ziehen, die in dem eindeutigen Befund des Fehlens von (hkl) -Interferenzen bei normalen Röntgenaufnahmen keine Stütze finden. — Endlich wäre eine gewisse Ordnung der Silikatschichten zueinander in kleinen Bereichen nicht in unlösbarem Widerspruch gegen unsere Annahme, daß im ganzen Kristall (dem für Röntgenstrahlen kohärent streuenden Bereich) keine solche periodische Ordnung besteht. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß — zumindest in trockenem Zustand — jede Silikatschicht sich zu den

1) Vgl. G. J. Finch und H. Wilman, *Erg. d. exakten Naturwissenschaft*. 1937, S. 398 u. f. Dort auch weitere Literatur.

2) Siehe Anmerkung 1, S. 272.

beiden benachbarten Silikatschichten geordnet in *a*- und *b*-Richtung lagert. Nimmt man als Beispiel an, daß zwei benachbarte Schichten sich wie bei den Glimmern so zueinander orientieren, daß die Sechsecke der benachbarten O-Atomschichten sich decken, so bedeutet dies infolge der inneren Struktur jeder Schicht in Richtung der *a*-Achse eine Verschiebung von Schicht zu Schicht um $\frac{a}{3}$. Diese Verschiebung kann in sechs um 60° verschiedenen Richtungen erfolgen. Hendricks hat gezeigt, daß bei den Glimmern durch den Wechsel dieser Möglichkeiten Strukturen mit 24 Silikatschichten in der *c*-Identitätsperiode ($c = 240^\circ \text{ \AA}$) auftreten können. Es lassen sich dann ebenso gut auch Strukturen denken, bei denen die *c*-Periode die ganze Dicke des Kristalls besitzt, das heißt, bei denen keine periodische Ordnung der Schichten in *a*- und *b*-Richtung mehr besteht. Die stets besonders scharfe Ausbildung der (06), (33)-Interferenz¹⁾ nach größeren θ -Winkeln deutet vielleicht eine derartige Ordnung der Silikatschichten bei Montmorillonit an mit der Folge, daß diese Interferenz durch mehrere Silikatschichten gleichzeitig erzeugt wird, also schon einer Raumgitterinterferenz ähnlich wird. — Nun ist bekannt, daß Elektronenstrahlen bei ihrer Interferenz gelegentlich kleinere kohärente Bereiche innerhalb eines Kristalls erfassen als Röntgenstrahlen²⁾. Es könnte also sein, daß die Röntgeninterferenzen die periodische Unregelmäßigkeit des ganzen Kristalls abbilden, während Elektronenstrahlen durch die Regelmäßigkeit kleinster Bereiche (*h k l*)-Interferenzen auftreten lassen. Aber auch dann müßten die Debye-Interferenzen ungeordneter Aggregate von Montmorillonit mit Elektronenstrahlen (*h k l*)-Interferenzen enthalten, was bisher noch nicht beobachtet wurde³⁾.

6. Hendricks und Ross beschreiben endlich die optische Untersuchung von zahlreichen Bentonitfilmen, die zweiachsige Figuren gaben. Bei diesen Filmen war es nicht ausgeschlossen, daß Spannungen im Film die Ursache für das zweiachsige Bild waren. Es gelang schließlich an einem natürlichen Präparat eines als Kluftausfüllung gefundenen Beidellits von Namiquipa (Mexiko), in dem nach seiner Beschaffenheit keine Spannungen anzunehmen waren, ein sehr deutliches zweiachsiges Bild zu erhalten. Aus parallelen Kreuzgittern zusammengesetzte Kristalle oder mit den Spaltflächen parallel gelagerte Aggregate aus solchen Kristallen müßten optisch einachsig

1) Vgl. die Fig. 2.

2) R. Brill, Herbst und Rieder, Z. Elektrochem. **46** (1940) 500.

3) Auch H. O'Daniel und O. E. Radczewski (Naturwiss. **28** (1940) 628) erhielten bei Elektronenbeugung an Montmorillonitfilmen nur (*h k 0*)- bzw. (*h k*)-Interferenzen, obwohl durch die Faltung des Films auch (*h k l*)-Ebenen in Reflexionsstellung hätten kommen müssen. Allerdings wurden auch bei analogen Aufnahmen von Kaolinit die dort normalerweise auftretenden (*h k l*)-Interferenzen nicht erhalten.

sein. Auch bei diesem Präparat konnten bei der Röntgenuntersuchung keine (hkl)-Interferenzen nachgewiesen werden. — Im allgemeinen wird man bei einer Strukturbestimmung, wenn der optische und der röntgenographische Befund widersprechende Ergebnisse liefern, dem röntgenographischen Befund den Vorrang geben, wofür ja der oft Doppelbrechung zeigende Diamant als Musterbeispiel zitiert werden kann. Im Falle des Präparats von Namiquipa zeigte die Röntgenuntersuchung, daß die Orientierung der Kristalle im Aggregat unvollkommen war, was die Sicherheit des Rückschlusses aus dem Achsenbild auf die Symmetrie der einzelnen Kristalle mindert. Sollte aber tatsächlich der optische Befund beim Beidellit von Namiquipa eine regelmäßige Orientierung der Silikatschichten in a - und b -Richtung zur Ursache haben, so kann hier der Sonderfall eines besonders gut kristallisierten Materials vorliegen, während bei den mengenmäßig ungleich bedeutenderen zahlreichen anderen Montmorillonitvorkommen die optische Untersuchung nicht in sicherem Widerspruch zu unserer Annahme der Kreuzgitterstruktur steht.

Daß Kristalle existieren, deren Schichten, wie wir es bei Montmorillonit annehmen, in Richtung der Schichtachsen nicht periodisch regelmäßig zueinander orientiert sind, und die daher neben (00 l)-Interferenzen nur Kreuzgitterinterferenzen geben, konnte von Hofmann und Wilm¹⁾ am Beispiel der feinkristallinen Kohlenstoffe bewiesen werden. Denn hier war eine Reihe von Zwischenstufen zugänglich, bei denen die Gitterstörung die Kristalle nur in dünne, in sich aber noch dreidimensional regelmäßige Platten zerlegte. Diese Zwischenstufen gaben besonders stark verbreiterte (hkl)-Interferenzen und die Ausmessung und die Berechnung ihrer Halbwertsbreite gaben den Beweis dafür, daß die Gitterstörung tatsächlich in einer Aufhebung der periodischen Orientierung in Richtung der Schichtachsen an den Störstellen zwischen zwei Platten bestand. Ein solcher Beweis ist leider für Montmorillonit noch nicht möglich, da ein Übergang, von Montmorillonitkristallen in Kristalle mit regelmäßigen Raumgittern, z. B. mit der Struktur der Glimmer, mit zwischendurch auftretenden unscharfen (hkl)-Interferenzen bisher weder an natürlichen Funden noch an künstlichen Präparaten beobachtet werden konnte.

Es lassen sich aber einige verwandte Fälle aufführen, die die Wahrscheinlichkeit unserer Deutung wesentlich erhöhen. Hendricks und Mitarbeiter haben in sehr sorgfältigen Untersuchungen gezeigt, daß bei den Mineralien Dickit²⁾, Pyrophyllit und Talk³⁾ die Intensitäten der (hkl)-Interferenzen

1) Siehe Anmerkung 2, S. 272.

2) St. B. Hendricks, Amer. Mineralogy 23 (1938) 295.

3) St. B. Hendricks, Z. Kristallogr. (A) 99 (1938) 264.

dazu zwingen anzunehmen, daß einige Silikatschichten in regelloser Weise um Bruchteile der b -Achse gegen das ideale Raumgitter verschoben sind. Bei vielen biotitartigen Glimmern¹⁾, bei Cronstedit²⁾ und Vermiculit³⁾ führt die analoge Störung und die Möglichkeit, daß die verschiedenen Orientierungsarten der Silikatschichten in a - und b -Richtung zueinander regellos vermischt sind dazu, daß die (hkl) -Interferenzen mit $k \neq 3n$ unscharf werden und ineinander verlaufen. Ein ähnlicher verstärkter Effekt ist vermutlich die Ursache für die Beobachtung von Maegdefrau und Hofmann⁴⁾, daß bei den glimmerartigen Tonmineralien die Zahl der (hkl) -Interferenzen geringer ist als bei den grobkristallinen Glimmern und daß schließlich das Interferenzbild in seiner Einfachheit dem des Montmorillonit sehr nahe kommt. So zeigen also diese dem Montmorillonit nächstverwandten Mineralien schon die Anfänge der gleichen Gitterstörung, die schließlich beim Montmorillonit zum vollständigen Verschwinden aller (hkl) -Interferenzen führt.

Ferner erhielten Strese und Hofmann⁵⁾ bei der künstlichen Darstellung von Magnesium enthaltendem Montmorillonit (Hectorit) beim Zusammenkochen von Kieselsäure, Magnesiumchlorid und Kalilauge in geeigneten Mengen zunächst Magnesiumsilikatgele von der Zusammensetzung des Montmorillonits. Durch Behandeln mit Wasser oder Alkalilauge geeigneter Konzentration unter Druck bei 200—350° entstand aus diesen Gelen Montmorillonit. Schon vor der Druckbehandlung zeigten diese Gele alle (hk) -Interferenzen des Montmorillonits, aber keine $(00l)$ -Interferenzen und selbstverständlich auch keine (hkl) -Interferenzen. Es dürfte schwer sein, dieses Interferenzbild anders zu erklären, als daß es von kreuzgitterartigen Silikatschichten ausgesandt ist, die erst durch die hydrothermale Behandlung sich parallel übereinander ordnen, so daß dann auch die $(00l)$ -Interferenzen des Montmorillonits erscheinen. Da die (hk) -Interferenzen der Gele in Zahl und Intensität den (hk) -Interferenzen des Montmorillonits genau entsprechen und in ihrer Gestalt nur unwesentlich unschärfer sind, findet dadurch die Deutung der (hk) -Interferenzen des Montmorillonits als Kreuzgitterinterferenzen eine starke Stütze.

Abschließend sind wir der Meinung, daß wohl noch viele Beobachtungen wünschenswert sind, um alle Feinheiten der Struktur des Montmorillonits richtig zu erkennen, daß aber

1) St. B. Hendricks, Amer. Mineralogie 24 (1939) 729.

2) St. B. Hendricks, Amer. Mineralogie 24 (1939) 529.

3) St. B. Hendricks und M. E. Jefferson, Amer. Mineral. 23 (1938) 851.

4) E. Maegdefrau und U. Hofmann, Z. Kristallogr. (A) 98 (1937) 31;
E. Maegdefrau, Sprechsaal 74 (1941) 369.

5) H. Strese und U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941) 65.

zur Zeit die Unmöglichkeit, im Röntgenbild (hkl)-Interferenzen zu finden, durch unseren Strukturvorschlag die einzige Deutung und eine einfache Erklärung findet mit der Aussage, daß die Silikatschichten keine Ordnung in Richtung der a - und b -Achse zueinander haben oder daß diese Ordnung, wenn sie zwischen direkt übereinanderliegenden Silikatschichten besteht, im Kristall längs der Schichtnormalen keine periodische Wiederholung findet.

Innerkristalline Quellung des Montmorillonits.

Maegdefrau und Hofmann¹⁾ haben zur Berechnung der $(00l)$ -Intensitäten des Montmorillonits und ihrer Änderung im Verlauf der innerkristallinen Quellung angenommen, daß die Moleküle des zwischen den Silikatschichten liegenden Quellungswassers infolge der Einwirkung des schichtförmigen Raumes sich annähernd schichtenförmig ordnen mit einer Dicke jeder Wasserschicht von etwa 2,8 Å. Wegen der kontinuierlichen Änderung der Lage der $(00l)$ -Interferenzen bei der Quellung hielten sie aber an der Annahme von Hofmann und Wilm²⁾ fest, daß die Quellung kontinuierlich erfolgt und die Abstände der Silikatschichten zueinander jeweils annähernd gleichmäßig sind, auch wenn sich aus der Lage von (001) ein mittlerer Schichtzwischenraum ergibt, dessen Dicke nicht einer ganzen Zahl von Wasserschichten entspricht.

In einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit nahmen Bradley, Grim und Clark³⁾ gleichfalls eine Schichtstruktur des Quellungswassers an. Darüber hinaus beobachteten sie aber bei der röntgenographischen Untersuchung der Quellung nur eine kleine Zahl von diskreten Stufen und schlossen, daß nur 5 Hydrate existieren mit den Schichtabständen von 9,6; 12,4; 15,4; 18,4; und 21,4 Å und den Wassergehalten von 0, 6, 12, 18 und 24 H_2O -Molekülen auf 4 Al - bzw. 8 Si -Ionen der Montmorillonitformel. Entsprechend dem Wassergehalt und dem Schichtabstand würden nur 0, 1, 2, 3 oder 4 Schichten von H_2O -Molekülen mit ca. 3 Å Dicke zwischen die Silikatschichten eingelagert. Die Quellung soll also nicht kontinuierlich erfolgen, sondern über einzelne genau charakterisierte Hydratstufen gehen. Eine Stütze für diese Annahme fanden Bradley, Grim und Clark auch darin, daß bei Wassergehalten zwischen dem Gehalt zweier Stufen die $(00l)$ -Interferenzen beider Hydrate untereinander im Röntgenbild auftraten.

Die Untersuchungen von Bradley, Grim und Clark sind mit großer Sorgfalt ausgeführt worden. Es ist aber zu beachten, daß ein besonderes

1) Siehe Anmerkung 3, S. 265.

2) Siehe Anmerkung 2, S. 265.

3) W. F. Bradley, R. E. Grim und G. L. Clark, Z. Kristallogr. (A) **97** (1937) 216.

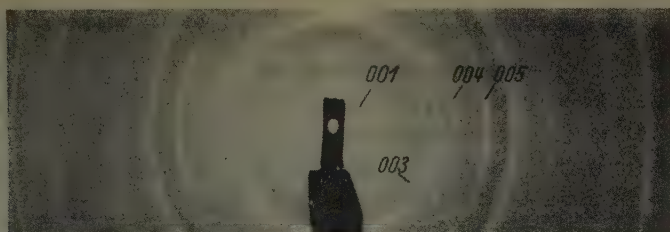
Material und ein besonderes Untersuchungsverfahren angewendet wurde. Wyomingbentonit war durch Suspendieren und Abtrennung der Fraktion zwischen $0,1$ und $0,05 \mu$ von Quarz und Calcit gereinigt worden und wurde dann elektrodialysiert. Er besaß also als austauschfähige Ionen H -Ionen. Dieser Montmorillonit wurde feucht auf ein Glasrohr geschmiert und getrocknet. Er bildete dann einen zylindrischen Film, in dem die Kristalle bevorzugt mit den Silikatschichten parallel zu der Filmfläche geordnet waren. Der Röntgenstrahl traf streifend auf die Filmoberfläche. Hierdurch wurde ein Texturdiagramm erhalten, in dem die $(0\ 0\ l)$ -Interferenzen auf den Äquator (der Ebene senkrecht zur Filmebene) zu Sicheln zusammengezogen waren. Da wir bei unseren ausgedehnten Untersuchungen über die innerkristalline Quellung von Montmorilloniten von verschiedenster Herkunft niemals Anzeichen solcher diskreten Hydratstufen gefunden hatten, haben wir daraufhin eine sorgfältige Nachprüfung der Versuche von Bradley in Angriff genommen, um so mehr, als wir bisher nur nicht-orientierte Pulverpräparate von Montmorillonit untersucht hatten.

Zunächst stellten wir aus verschiedenem Montmorillonitmaterial einige Filme her¹⁾, indem wir die feuchten Gele auf einer glatten Unterlage antrocknen ließen, und nahmen diese bei verschiedenen zufälligen Feuchtigkeiten auf. Dazu wurden die Filme in schmale Streifen zerschnitten und in Markröhrchen der Länge nach eingefüllt. Die Aufnahmen wurden mit gefilterter $CuK\alpha$ -Strahlung in einer Kammer von $\frac{360}{\pi}$ mm Durchmesser hergestellt. Die $(0\ 0\ l)$ -Interferenzen waren als Sicheln auf den Äquator zusammengezogen als Zeichen, daß die Kristalle in den Filmen mit den Schichtebenen weitgehend parallel gelagert waren. Ein gutes Bild gibt Fig. 4a. Bei einigen Filmen von Wyoming-Bentonit, der durch Zentrifugieren der Suspension in einer Schnellzentrifuge von Quarz befreit worden war, fanden wir die $(0\ 0\ l)$ -Interferenzen zweier Quellungsstufen nebeneinander, die ungefähr den Werten von Bradley (Fig. 4b) entsprachen.

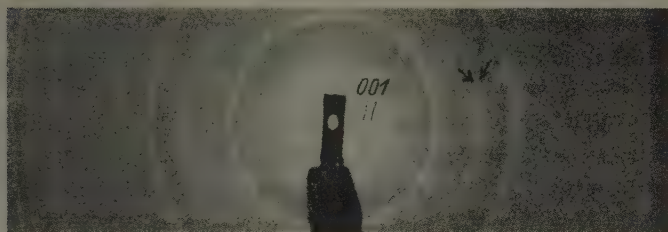
Tabelle I. Auftreten von 2 Quellungsstufen bei Filmen von Wyoming-Bentonit.

1. Film			2. Film		
$d\ 001$	12,7 Å	14,9 Å	$d\ 001$	12,5 Å	15,0 Å
$d\ 002$	6,3 ₂ Å	—	$d\ 002$	6,2 ₈ Å	—
$d\ 003$	—	4,8 ₆ Å	$d\ 003$	—	4,9 ₂ Å
$d\ 004$	3,17 Å	—	$d\ 004$	3,13 Å	—
$d\ 005$	—	2,97 Å	$d\ 005$	—	3,00 Å
$d\ 006$	2,13 Å	—	$d\ 006$	2,1 Å	—

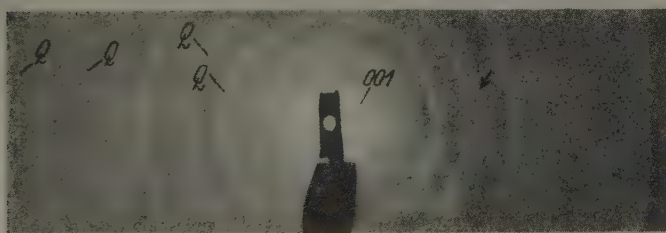
1) Gemeinsam mit E. Maegdefrau.



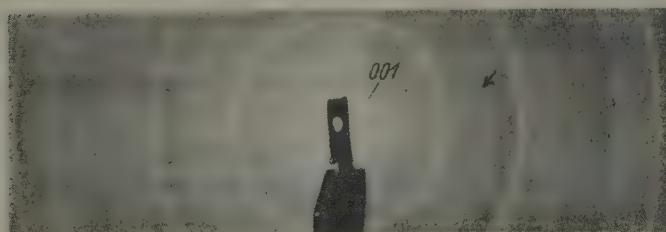
a) Wyoming-Bentonit-Film: $d_{001} = 14,9 \text{ \AA}$.



b) Wyoming-Bentonit-Film: $d_{001} = 12,7 \text{ bzw. } 14,9 \text{ \AA}$
 $d_{004} = 3,17 \text{ \AA}$ —
 $d_{005} = \text{—} \quad 2,97 \text{ \AA}$.



c) Wyoming-Bentonit-Pulver über 40% SO_4H_2 : Q = Quarzinterferenzen;
 $d_{001} = 14,1 \text{ \AA}$; $d_{004} = 3,06 \text{ \AA}$.



d) H-Bentonit-Bradley-Pulver über 50% SO_4H_2 : $d_{001} = 13,8 \text{ \AA}$; $d_{004} = 3,09 \text{ \AA}$.
 Die Zahlengruppen 001, 004 usw. bedeuten die Indizes der 00-Interferenzen. Die Interferenzen bei $d = \text{ca. } 3 \text{ \AA}$ (004), (005), (00 ∞) sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Fig. 1. Röntgenbilder von Montmorillonitfilmen und -pulvern.

Die meisten Filme zeigten nur eine (0 0 l)-Folge (vgl. Fig. 4a). Doch entsprach diese in den bisher untersuchten Fällen immer einem Schichtabstand, der in der Nähe einer der Hydratstufen von Bradley lag. Es ergab sich also eine Bestätigung der Beobachtung von Bradley.

In den Fällen, in denen zwei Hydratstufen in einem Film gleichzeitig auftraten, waren die (0 0 l)-Interferenzen so deutlich nebeneinander sichtbar, besonders das Duplet bei 3 Å, (in Fig. 4b durch Pfeile hervorgehoben), daß uns eine entsprechende Beobachtung bei den zahlreichen, früher untersuchten Pulverpräparaten von Montmorillonit nicht entgangen wäre, obwohl wir dort oft Schichtabstände gefunden hatten, die nicht mit den Hydratstufen von Bradley in Einklang zu bringen waren.

Zur Klärung dieses Widerspruchs wurde nun erneut eine eingehende Untersuchung der Röntgenbilder von Montmorillonitpulvern bei möglichst vielen verschiedenen Quellungsgraden durchgeführt.

Hierzu dienten als Material:

1. *Ca*-Bentonit von Geisenheim, das Standardpräparat unserer früheren Untersuchungen (Deutscher Montmorillonit). Austauschfähige Kationen 60 mval *Ca*, 39 mval *Mg*/100 g Trockensubstanz
2. *Na*-Bentonit von Wyoming.
Austauschfähige Kationen 30 mval *Na* neben 60 mval *Ca* und *Mg*/100 g Trockensubstanz.
3. *H*-Bentonit, durch Elektrodialyse von 2. gewonnen.

Die Präparate 2 und 3 stellte uns Herr Bradley zur Verfügung, dem wir auch an dieser Stelle dafür unseren besten Dank sagen. Das Präparat 3 war identisch mit den von Bradley untersuchten Filmen. Wir kratzten von dem auf ein Glasrohr aufgetrockneten Film zu unserer Untersuchung das Material als Pulver ab. Trotz dieser Zerkleinerung zeigte das Material bei der Pulveraufnahme noch oft eine schwache Textur der (0 0 l)-Interferenzen. Wir bezeichnen das Material im Weiteren als *H*-Bentonit (Bradley).

Der *Na*-Bentonit von Wyoming enthielt ca. 12% feinen Quarz. Die beiden anderen Bentonite waren röntgenographisch reiner Montmorillonit. Der Zusammensetzung nach sind alle drei überwiegend Aluminium enthaltende Montmorillonite¹⁾.

Die Bentonite 1 und 2 wurden bei 100° getrocknet und dann in Wägegläsern in Exsikkatoren über Schwefelsäure geeigneter Konzentration mehrere Monate bei 15° C belassen, bis über mehrere Wochen Gewichts-

1) Vgl. die Analysen bei Maegdefrau und Hofmann, Z. Kristallogr. (A) 98 (1937) 299 und bei Bradley, Grim und Clark, Z. Kristallogr. (A) 97 (1937) 216.

konstanz erreicht war. Dann wurde der Wassergehalt durch Bestimmung der Gewichtsänderung und durch Bestimmung des Gewichtsverlustes nach Glühen bei 900° ermittelt. Beide Werte stimmten befriedigend überein. In einigen Fällen wurden die Bentonite zunächst 14 Tage über Wasser gestellt, bis sie gleichmäßig befeuchtet waren und dann über Schwefelsäure gebracht, um die Quellung vom feuchten Material aus zu kontrollieren. Zu jeder Bentonitprobe wurden von Anfang an mehrere Markröhrchen, mit dem Bentonitpulver gefüllt, offen über die Schwefelsäure gestellt. Nach Erreichen der Gewichtskonstanz wurde jeweils ein Markröhrchen entnommen, 1 cm vom Bentonit entfernt abgeschmolzen und die Abschmelzstelle mit Wachs abgedichtet. Dann erfolgte die Aufnahme. Zur Kontrolle wurden die jeweils zweiten Markröhrchen erst mindestens 14 Tage später den Exsikkatoren zur Untersuchung entnommen. Die in der Tabelle II angeführten Röntgendaten entstammen so jeweils zwei übereinstimmenden Aufnahmen.

Beim *H*-Bentonit (Bradley) reichte die Menge zur Bestimmung des Wassergehaltes nicht aus, so daß nur Röntgenaufnahmen mit entsprechender Sorgfalt ausgeführt werden konnten.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit gefilterter $CuK\alpha$ -Strahlung in Kammern von $\frac{360}{\pi}$ mm Durchmesser gemacht. Zur Photometrierung diente das Photometer von Schmidt & Haensch.

Trotz aller aufgewendeten Sorgfalt ergibt der Vergleich in Tabelle II daß beim *Na*-Bentonit-Wyoming die Werte nicht dem über Wasserdampf eingestellten Gleichgewicht entsprechen. Denn die beiden von feuchtem Bentonit aus untersuchten Proben zeigen über 40 und 60%iger Schwefelsäure höhere Wassergehalte als die von trockenem Bentonit aus aufgenommenen Werte. Es liegt hier eine ungewöhnlich starke Verzögerung der Wasseraufnahme oder Wasserabgabe¹⁾ vor. Bei dem *Ca*-Bentonit von Geisenheim ist die Übereinstimmung besser.

Die Tabelle II zeigt, daß die (0 0 1)-Interferenz bei allen drei Bentoniten in den meisten Fällen Werte gibt, die nicht den Hydratstufen von Bradley entsprechen, sondern dazwischen, zuweilen auch in der Mitte liegen. Gelegentlich wird die höhere Ordnung (0 0 2) bzw. (0 0 3) sichtbar. Sie bestätigt dann die Lage von (0 0 1), soweit sie bei ihrer sehr geringen Intensität vermeßbar war. Die Veränderung der Lage von (0 0 1) gibt eine kontinuierliche Aufweitung des Gitters wieder. Bradley hat vermutet, daß die Lage von (0 0 1) zwischen den Werten zweier Quellungsstufen vorgetäuscht sei, dadurch daß die zwei Interferenzen der beiden

1) Vgl. auch G. Keppeler, Ber. dtsch. keram. Ges. 19 (1938) 159.

Tabelle II. (00*l*)-Interferenzen und Wassergehalte von
Bei 15° C von bei 100° getrocknet

H_2SO_4	$p\ H_2O$	Wassergeh. g H_2O /100 g geglühten Ton	Ca-Bentonit von Geisenheim (00 <i>l</i>)-Interferenzen . d in Å		
			(001)	(002) (003)	(00 <i>x</i>)
%			s. st.-m	s. s. schw.	schw.
P_2O_5	0,0	8,5	11,2	—	2,97
90	0,05	8,5	b 11,7	5,73	2,99
80	0,2	10,5	b 11,8	—	3,00
70	1,0	14,0	b 12,6	—	3,04
60	2,1	18,5	b 13,8	—	—
60 ¹⁾	2,1	20	b 13,8	—	—
55	3,3		b 14,1	—	3,05
50	4,5	25	15,1	4,97	3,04
45	5,8				
40	7,2	29	15,4 _s	5,06	3,07
40 ¹⁾	7,2	31	15,7 _s	5,06	3,07
35	8,5		15,5 _s	5,12	3,09
30	9,7	34	15,7	5,21	3,09
20	11,3	40	16,3	5,2	3,15
15	11,9	43	16,9	—	3,15
12,5	12,1		17,3	—	3,15
10	12,3	47	17,6	—	3,13
7,5	12,45		18,5	—	3,14
5	12,6	53	18,5.	9,3	3,14
unter Wasser			20,0	9,8	3,13

s. st. = sehr stark; st. = stark; m. = mittel; schw. = schwach; s. s. schw.

Hydratstufen nicht getrennt, sondern zu einer Interferenz überlagert erscheinen. Diese Annahme läßt sich aber widerlegen.

Erstens konnten niemals höhere (00*l*)-Interferenzen zweier Quellungsstufen beobachtet werden, die bei den Filmaufnahmen so deutlich sichtbar geworden waren, auch nicht in der Gegend von 3 Å, wo dort das deutlich getrennte Paar erschienen war (vgl. in Fig. 4 den Wyoming-Bentonitfilm b) mit Wyoming-Bentonitpulver über 40 % SO_4H_2 c) und *H*-Bentonit Bradley über 50 % SO_4H_2 d).

Zweitens ist die (001)-Interferenz in einem einzigen Fall aller Tabellenwerte verwaschen (v) und in wenigen Fällen ein klein wenig breiter als

1) Von feuchtem Bentonit ausgegangen.

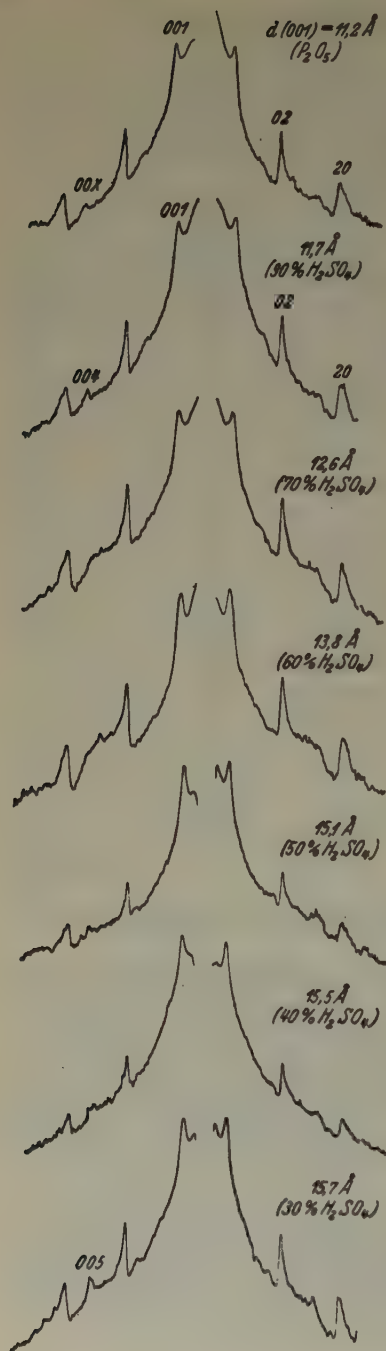
Montmorillonit bei verschiedenen Wasserdampfdrücken.
 etem Bentonit ausgegangen.

Wassergeh. g H_2O /100 g geglühten Ton	Na-Bentonit von Wyoming (Bradley) (0 0 l)-Interferenzen, d in Å			H-Bentonit (Bradley) (0 0 l)-Interferenzen d in Å			H_2SO_4 %
	(001)	(003) (002)	(00x)	(001)	(002) (003)	(00x)	
	s. st.-m	s. s. schw.	schw.-m	s. st.-m	s. s. schw.	schw.	
7,1	9,6	4,81	3,20	10,4	4,88	3,22	P_2O_5 90 80
7,8	9,7	4,72	3,30	11,6	—	3,13	70
10	10,7	—	3,16	12,8	—	3,13	60
14,5	11,6	—	3,13				60 ¹⁾ 55
12,5	11,9	—	3,15	13,8	—	3,09	50
	12,2	—	3,13				45
17,5	v 13,2	—	3,13	14,9	—	3,13	40
24	b 14,1	—	3,06				40 ¹⁾ 35
	b 14,8	—	3,09				
23,5	15,0	—	3,09	15,5	5,2	3,09	30
29	15,6	5,16	3,13	16,0	5,2	3,13	20
33	15,7 ₅	5,24	3,12	{ 16,9 17,2 ₅	{ — —	{ 3,17 3,17 }	15 12,5
37	16,4	—	3,11	18,4	—	3,15	10
	b 18,1	—	3,09				7,5
44	18,4		3,12	19,3	9,67	3,15	5
		v 18,8		21,7	10,88	3,15	unter Wasser

= äußerst schwach; v. = verwaschen und undeutlich; b. = etwas breiter als sonst.

normal (b). Die gleiche Breite wird aber auch bei den Werten 12,6 Å (Ca-Bentonit) und 18,1 Å (Na-Bentonit) beobachtet, die sehr nahe bei einer Hydratstufe liegen. Dagegen sind z. B. die (0 0 1)-Interferenzen bei 10,7 und 11,6 Å bei Na-Bentonit von Wyoming schärfer als der der Hydratstufe entsprechende Wert von 12,2 Å. Ebenso sind sie bei Ca-Bentonit von Geisenheim bei 11,2 Å schärfer als bei 12,6 Å. Die Fig. 5 bringt eine Folge von Beispielen.

Drittens bringt die Fig. 6 zwei Photometerkurven von Debye-Aufnahmen von bei 120° getrocknetem Montmorillonit von Unterrupsroth. Dieses Material wurde deswegen ausgewählt, weil es besonders scharfe Interferenzen gibt. Die beiden Photometerkurven geben Werte für d (0 0 1)



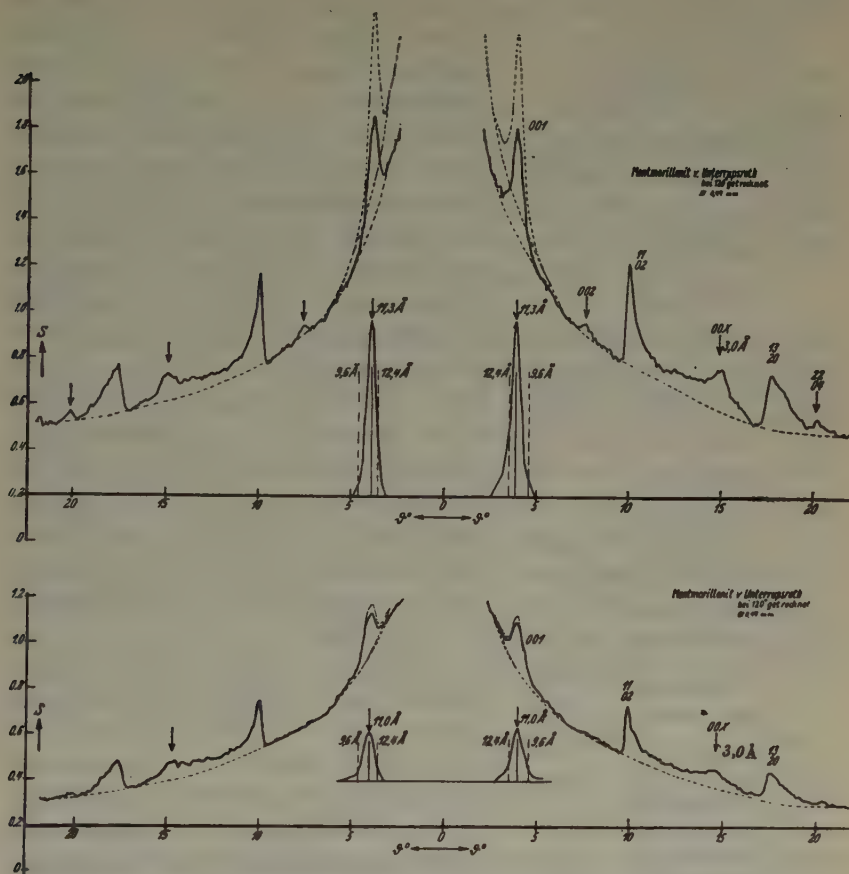
von 11,3 und 11,0 Å. (Die untere Photometerkurve ist flacher, weil sie von einer schwächer belichteten Aufnahme stammt). Die (001)-Interferenzen sind zur besseren Beurteilung nach Korrektur auf die lineare Schwärzung und nach Abzug der unterlagerten Streuschwärzung unter die Kurve heruntergezeichnet. Rechts und links neben der Kurve von (001) sind mit punktierten Linien die Mittellinien für (001)-Interferenzen mit 9,6 und 12,4 Å gezeichnet, wie sie den Hydratstufen von Bradley entsprechen würden. Die Schärfe der Kurve der gemessenen (001)-Interferenz schließt aus, daß diese durch Überlagerung aus zwei Komponenten mit den Lagen der Hydratstufen entstanden sein kann.

Das Ergebnis der Röntgenuntersuchung an Montmorillonitpulvern scheint also dem Ergebnis der Untersuchung von Montmorillonitfilmen zu widersprechen. Nun ist aber der Unterschied zwischen einem Pulver aus ungeordneten Kristallen und einem Film mit schichtförmig ausgerichteten Kristallen nicht so groß, daß es plausibel wäre, daß im ersten

Fig. 5. Photometerkurven von Ca-Bentonit-Geisenheim bei verschiedenen Wassergehalten.

Die Photometerkurven sind mit der Registriereinrichtung und mit nicht monochromatischer $CuK\alpha$ -Strahlung aufgenommen, daher der besonders steile Anstieg der Kurven zur Mitte.

Fälle der Abstand zwischen zwei Silikatschichten bei der innerkristallinen Quellung alle beliebigen Werte annehmen kann, während er im zweiten



Die Debye-Aufnahmen wurden mit nicht monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen, und von Hand photometriert.

Fig. 6. Photometerkurven von Montmorillonit von Unterrupsroth mit (001) in der Lage zwischen zwei Hydratstufen von Bradley.

Fall nur bestimmte, durch eine ganze Zahl von Wasserschichten vorgeschriebene Werte einnimmt. Tatsächlich ergibt die genaue Prüfung der Röntgendaten eine Auflösung des scheinbaren Widerspruchs:

Auf fast allen Röntgenfilmen der Pulverpräparate erscheint bei einem d von ca. 3 Å eine Interferenz. Sie ist zwar an Intensität schwach, aber sicher zu erkennen. (Auf den Aufnahmen in Fig. 4 c und d mit einem Pfeil be-

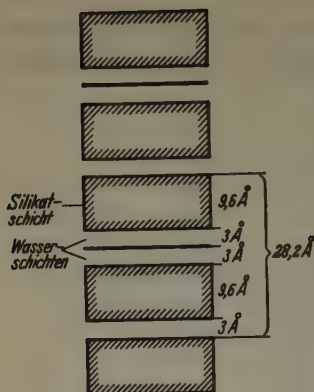


Fig. 7a. Silikat- und Wasserschichten im Montmorillonit in regelmäßiger Folge. $1\frac{1}{2}$ Wasserschichten auf 1 Silikatschicht.

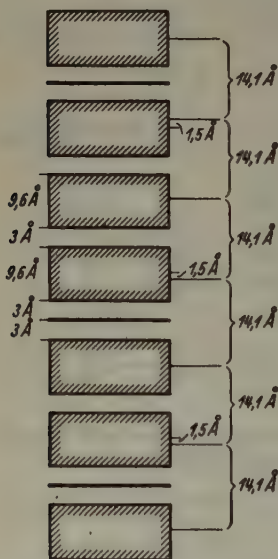


Fig. 7b. Silikat- und Wasserschichten im Montmorillonit in unregelmäßiger Folge. $1\frac{1}{2}$ Wasserschichten auf 1 Silikatschicht.

zeichnet.) Nach ihrer auf den Aufnahmen von Filmen und manchen Pulveraufnahmen des *H*-Bentonits Bradley erkennbaren Textur ist sie einwandfrei eine (00*l*)-Interferenz, wie dies auch durch die Intensitätsberechnungen von Bradley¹⁾ und von Maegdefrau und Hofmann²⁾ begründet wurde. Diese (00*l*)-Interferenz bei ca. 3 Å läßt sich manchmal als (003), (004), (005) und (006) indizieren. Sie tritt aber auch auf, wenn der *d*-Wert der (001)-Interferenz nicht ein ganzes Vielfaches ihres *d*-Wertes ist, wenn sie also keine (ganzzahlige) höhere Ordnung von (001) ist. Dies ist z. B. auch unter Berücksichtigung der Fehlergrenze sicher festzustellen bei *Ca*-Bentonit über P_2O_5 , 55%, 15%, 12,5% SO_4H_2 , bei *Na*-Bentonit über 60%, 40% SO_4H_2 , *H*-Bentonit über 50%, 15% SO_4H_2 in Tabelle II (vgl. auch Fig. 4c und d). Wir wollen die Interferenz bei ca. 3 Å im folgenden mit (00*x*) bezeichnen.

Es treten also auf den Pulveraufnahmen von Montmorillonit zwei Sorten von (00*l*)-Interferenzen auf, die oft nicht derselben Periode in der *c*-Richtung anzugehören scheinen.

Eine Aufklärung dieses eigenartigen Interferenzbildes glauben wir durch folgende Annahme geben zu können, die sich im wesentlichen im Einklang mit einem Vorschlag von Hendricks und Jefferson³⁾ befindet. In Fig. 7a ist ein schematischer Querschnitt durch die Struktur eines Montmorillonitkristalls (oder vorsichtiger gesagt, eines kohärent streuenden Bereiches) gegeben, der auf eine Silikatschicht andert-halb Wasserschichten enthält. Der Raum-

1) Siehe Anmerkung 3, S. 279.

2) Siehe Anmerkung 3, S. 265.

3) St. B. Hendricks und M. E. Jefferson, Amer. Mineralogist 23 (1938) 863.

bedarf einer Silikatschicht in der c -Richtung wurde zu 9,6 Å, der einer Wasserschicht zu 3 Å angenommen. Zwischen den Silikatschichten sind in regelmäßiger Abwechslung eine und zwei Wasserschichten eingelagert. Diese Anordnung hat eine Periode längs c von 28,2 Å. Infolge des überwiegenden Streuvermögens der Silikatschichten ergibt der Strukturfaktor eine intensive (00 l)-Interferenz mit $d = 14,1$ Å, die dem mittleren Abstand der Silikatschichten entspricht. Weiter muß eine (00 l)-Interferenz bei 3,13 Å auftreten, da dieser Abstand der Dicke der Wasserschichten nahe liegt und nahezu den dritten Teil der Dicke der Silikatschichten beträgt. Bei dieser regelmäßigen Verteilung der anderthalb Wasserschichten müssen aber noch andere (00 l)-Interferenzen der Periode von 28,2 Å auftreten, z. B. mit geringer Intensität eine Interferenz bei $d = 28,2$ Å u. a. m.

Nehmen wir jetzt aber weiter an, daß die Folge von einer und zwei eingelagerten Wasserschichten ganz unregelmäßig wird, z. B. statt 1—2—1—2 usw. 1—2—1—1—2—1—2—2 usw. ohne periodische Wiederholung, so fallen alle (00 l)-Interferenzen aus, deren d größer als 14,1 Å = dem mittleren Silikatschichtabstand ist. Welche (00 l)-Interferenzen noch auftreten, läßt sich nun nicht mehr bequem mit dem Strukturfaktor berechnen. Wohl aber können wir das Gitter jetzt betrachten als ein Gitter, in dem die Silikatschichten unregelmäßig aus ihrer regelmäßigen Lage mit einem Abstand von 14,1 Å herausgerückt sind ähnlich einer Gitterstörung durch eingefrorene Wärmestörungen in Richtung der c -Achse. Die Berechnung nach Brindley und Spiers¹⁾ ergibt für die Schwächung des Strukturfaktors

$$F_{\text{gest}} = F_{\text{ungest}} \cdot e^{-8\pi^2 \bar{a}_x^2 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}.$$

Wie in Fig. 7b an einem Ausschnitt gezeigt ist, ist die mittlere Verschiebung der Silikatschichten \bar{a}_x ungefähr = 0,75 Å. Daraus ergibt sich, daß die Interferenz des mittleren Abstandes der Silikatschichten, die wir bisher mit (001) bezeichnet haben, bei einem $d = 14,1$ Å durch die Störung in ihrer Intensität nur im Verhältnis 1:1,12 geschwächt wird.

Bei einem Gehalt von einer Wasserschicht auf zwei Silikatschichten und einem d von 11,1 Å beträgt das Schwächungsverhältnis 1:1,2. Diese Änderung der Intensität bleibt innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtung.

Aus den Arbeiten von Buchwald²⁾ über das optische Gitter und den Arbeiten über röntgenographische Gitterstörungen³⁾ ist bekannt,

1) G. W. Brindley und F. W. Spiers, Philos. Mag. **20** (1935) 882, 893.

2) E. Buchwald, Physik. Z. **26** (1925) 672, **27** (1926) 353; Ann. Physik (4) **80** (1926) 279.

3) Vgl. R. Brill und M. Renninger, Erg. techn. Röntgenkunde VI (1938) 149; R. Fricke, Z. Elektrochem. **46** (1940) 491, **44** (1938) 291.

daß bei solchen unperiodischen Gitterstörungen keine nennenswerte Verbreiterung der Interferenz eintritt. Gittergeister, die die Interferenz verbreitern würden, treten nur bei Gitterstörungen mit regelmäßiger periodischer Verteilung auf¹⁾.

Auch bei dieser unregelmäßigen Verteilung der anderthalb Wasserschichten auf eine Silikatschicht läuft aber durch das ganze Gitter senkrecht zu den Silikatschichten eine Periode von $3,13 \text{ \AA}$, die stets in die Nähe von Atomschwerpunkten trifft, da sowohl die Dicke der Wasserschichten als auch die der Silikatschichten nahezu ein ganzes Vielfaches von $3,13 \text{ \AA}$ beträgt. Diese Periode liefert wieder die Interferenz, die wir oben mit $(00x)$ bezeichnet haben. Auch für diese Interferenz läßt sich eine analoge Störungsberechnung durchführen. Da \bar{a}_z hier unter $0,2 \text{ \AA}$ liegt, ergibt sich wieder nur eine unbedeutende Schwächung der Intensität dieser Interferenz gegenüber dem Fall regelmäßiger Verteilung der Schichten im Verhältnis $1:1,17$.

Diese Ableitung für die Intensität und Schärfe von (001) und $(00x)$ gilt auch, wenn die Zahl der Wasserschichten zu der Zahl der Silikatschichten jedes beliebige andere Verhältnis besitzt. — In den Fällen, in denen der mittlere Schichtabstand dem Wert einer Hydratstufe von Bradley entspricht und in dem also die Zahl der Wasserschichten ein ganzzahliges Vielfaches der Zahl der Silikatschichten beträgt, überwiegt wahrscheinlich auch bei den Pulverpräparaten eine regelmäßige Verteilung der Wasserschichten. Denn dies begünstigt das Auftreten der höheren Ordnung von (001) , nämlich (002) bzw. (003) , die oft in der Nähe solcher mittleren Schichtabstände auftreten (Tabelle II).

Die Annahme, daß bei der innerkristallinen Quellung nur ganze Wasserschichten zwischen die Silikatschichten eingeschoben werden, daß deren Zahl aber jedes beliebige Verhältnis zur Zahl der Silikatschichten annehmen kann und daß die Wasserschichten im allgemeinen regellos verteilt sind, erklärt also vollkommen das Röntgenbild bei Pulveraufnahmen von Montmorillonit.

Auch die Berechnung der Intensität der $(00l)$ -Interferenzen von Maegdefrau und Hofmann²⁾ ist hiermit im Einklang, da hierfür angenommen wurde, daß das Wasser bevorzugt in Schichten von $2,84 \text{ \AA}$ Dicke eingelagert sei. — Die Interferenz $(00x)$ bei ca. 3 \AA ändert ihre Lage etwas im Verlauf der Quellung. Da in Tabelle II der eindeutige Gang bei dem Ca-Bentonit von Geisenheim bei den beiden anderen Bentoniten

1) U. Dehlinger, Z. Kristallogr. **65** (1927) 615; A. Kochendörfer, Z. Kristallogr. (A) **101** (1939) 149.

2) Siehe Anmerkung 3, S. 265.

nicht zu erkennen ist, muß eine Deutung dieser Lageänderung vorläufig unterbleiben. Sie hängt aber zweifellos mit dem Raumbedarf der Wasser- und Silikatschichten zusammen.

Daß zwei (0 0 *l*)-Interferenzen mit nicht zueinander passenden Perioden auftreten, scheint natürlich nur so. Eine gemeinsame Periode für (001) und (0 0 *x*) läßt sich immer finden, wenn man die Periode genügend groß wählt. Die Länge dieser Periode kann aber im ungünstigen Falle die Dicke des ganzen kohärent streuenden Kristalls erreichen. Es erscheint uns daher unzweckmäßig, beide (0 0 *l*)-Interferenzen nach dieser errechenbaren Periode zu indizieren. Wir halten es vorläufig für besser und zweifellos für einfacher, die intensive (0 0 *l*)-Interferenz, die den mittleren Abstand der Silikatschichten angibt, weiterhin mit (001) zu bezeichnen und auf eine eindeutige Indizierung von (0 0 *x*) zu verzichten.

Es bleibt als auffälliges Ergebnis zunächst noch ohne eingehende Erklärung, daß die innerkristalline Quellung nach den Untersuchungen von Bradley manchmal und anscheinend besonders bei zu Filmen geordnetem Material von Montmorillonit nur über regelmäßig gebaute diskrete Hydrate verläuft, während sie in den weitaus meisten Fällen und anscheinend besonders bei Pulverpräparaten mit unregelmäßig verteilter Einlagerung der Wasserschichten über praktisch alle beliebigen Wassergehalte verläuft. Es kann sein, daß die Ordnung des kristallinen Aggregates von Einfluß auf die regelmäßige oder regellose Einlagerung des Wassers ist. Da bei unseren Aufnahmen des *H*-Bentonits von Bradley niemals zwei Hydratstufen nebeneinander gleichzeitig zu beobachten waren, obwohl die Textur der (0 0 *l*)-Interferenzen zeigte, daß die filmartige Ordnung des Präparates im „Pulver“ nicht vollkommen zerstört war, ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß das gleichzeitige Auftreten zweier Hydratstufen bei Filmen vielleicht nur durch eine Inhomogenität im Wassergehalt verursacht ist, die beim Trocknen oder Befeuchten von Filmen besonders leicht bestehen bleiben könnte.

Zusammenfassend ergibt sich, daß der Verlauf der innerkristallinen Quellung zur Zeit am besten in Einklang mit dem ganzen experimentellen Material als eine schrittweise Einlagerung von einzelnen Wasserschichten zwischen die Silikatschichten gedeutet wird, wie dies zuerst Bradley, Grim und Clark ausgesprochen haben. Die damit verbundene, weitergehende Annahme von Bradley, Grim und Clark, daß die Quellung stufenweise über wenige stöchiometrisch bestimmte Hydrate erfolgt, bleibt aber jedenfalls auf Sonderfälle besonders geordneter Materialien beschränkt. Vielmehr verläuft in den meisten Fällen, insbesondere bei pulverförmigen Präparaten die innerkristalline Quellung ohne Beschrän-

kung auf bestimmte Hydratstufen, wie dies Hofmann, Endell, Wilm und Maegdefrau betont haben. Aber die anscheinend kontinuierliche Aufweitung des Gitters ist in Wirklichkeit dadurch bedingt, daß sich nur der mittlere Abstand der Silikatschichten über den ganzen kohärent streuenden Kristall in kleinsten Schritten erweitert, während die Aufweitung der Zwischenräume zwischen den Silikatschichten jeweils durch Einlagerung einer ca. 3 Å dicken Wasserschicht nach der anderen in statistischer Verteilung erfolgt, so daß im allgemeinen zwischen den Silikatschichten eines Kristalls nicht die gleiche Zahl von Wasserschichten liegt. Aus demselben Grund erhält man auch bei den bisherigen Bestimmungen der von Montmorillonit reversibel aufgenommenen Wassermenge in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck¹⁾ oder von der Temperatur²⁾ keine Hydratstufen, sondern eine kontinuierliche Kurve. Zur Kontrolle dieser Deutung wird die Untersuchung des zweiten Beispiels dieser innerkristallinen Quellung bei Graphitoxyd wichtig sein, die wir bereits in Angriff genommen haben.

Für die Struktur der Wasserschichten haben Hendricks und Jefferson³⁾ den Vorschlag gemacht, daß die Wassermoleküle ein Sechsecknetz mit 3 Å Kantenlänge bilden, in dem sie untereinander und mit den benachbarten Wasser- bzw. Silikatschichten durch Wasserstoff- bzw. Hydroxylbindungen verbunden sind. Diese Anordnung wurde von der Struktur des Vermiculits übernommen. In diesem Mineral liegen zwischen zwei Silikatschichten von der Struktur des Talkes jeweils zwei Schichten von Wassermolekülen⁴⁾. Die Fourieranalyse der (0 0 l)-Intensitäten von Hendricks und Jefferson lieferte den Beweis, daß jede Wasserschicht eben ist. Der Wassergehalt beträgt im Maximum in jeder Schicht vier Wassermoleküle auf dem Raum von $5,3 \cdot 9,2$ Å. Beides zusammen spricht sehr für die Anordnung im Sechsecknetz. Dabei ergibt sich auch ein vernünftiger Abstand der Wassermoleküle voneinander und zudem stimmt die Länge der Kante der Wassersechsecke mit 3 Å mit der Kante der Si-Sechsecke in der Silikatschicht überein. Leider ist der Einfluß der Wassermoleküle auf die (h k l)- und (h k 0)-Intensitäten so gering, daß ein Beweis für diese Struktur aus der Intensitätsberechnung nicht möglich war. Noch weniger sicher ist die Übertragung dieser Struktur auf das Quellungswasser des Montmorillonits, bei dem bisher weder die Menge der Wassermoleküle in

1) U. Hofmann und W. Bilke, Kolloid-Z. 77 (1936) 238.

2) U. Hofmann und J. Endell, Angew. Chem. 52 (1939) 708, Beihefte Nr. 35.

3) St. B. Hendricks und M. E. Jefferson, Amer. Mineralogist 23 (1938) 863.

4) J. W. Gruner, Amer. Mineralogist 19 (1934) 557; St. B. Hendricks und M. E. Jefferson, Amer. Mineralogist 23 (1938) 851.

den Wasserschichten noch deren ebene Ausbildung mit Sicherheit bestimmt werden konnten. Zudem liegen bei wasserhaltigem Montmorillonit zwischen den Silikatschichten neben den Wassermolekülen noch eventuell die dissoziierten austauschfähigen Kationen. Auf jeden Fall ist anzunehmen, daß die Anordnung der Wassermoleküle durch Wärmeschwingungen und Diffusion der Moleküle stark gestört wird, da das Wasser leicht verdampft und unter Wasser der Kationenaustausch zwischen den Silikatschichten rasch erfolgt, obwohl der Wasserraum zwischen den Silikatschichten z. B. bei *Ca*-Bentonit nur eine Dicke von ca. 10 Å besitzt. Auch zeigen die (*h k*)-Intensitäten bei allen verschiedenen Gehalten an Quellungswasser keine deutliche Änderung, während sie bei hohen Wassergehalten durch die große Anzahl der Wasserschichten beeinflußt werden sollten, wenn diese streng regelmäßig gebaut wären. Trotz dieser Bedenken muß man bei allen zukünftigen Arbeiten über die innerkristalline Quellung von Montmorillonit dem Vorschlag von Hendricks für die Struktur der Wasserschichten als der ersten brauchbaren Hypothese Beachtung schenken.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß bei eingehender Diskussion der Literatur der Vorschlag einer pyrophyllitartigen Struktur der Silikatschichten des Montmorillonits nach wie vor die beste Lösung bietet.

Das Interferenzbild des Montmorillonits, in dem alle (*h k l*)-Interferenzen fehlen, findet nach wie vor seine beste Deutung durch die Annahme, daß die Silikatschichten in Richtung der Schichtachsen nicht periodisch regelmäßig zueinander geordnet sind.

Die Annahme von Bradley, Grim und Clark, daß die innerkristalline Quellung stufenweise über wenige stöchiometrisch bestimmte Hydrate erfolgt, wird zunächst auf den Sonderfall besonders geordneter Materialien beschränkt. Die eingehende Untersuchung der innerkristallinen Quellung an deutschem und amerikanischem Montmorillonit sowie an dem Präparat von Bradley ergab, daß bei pulverförmigen Präparaten zwar die Einlagerung des Wassers auch nur in einzelnen Wasserschichten erfolgt, daß aber deren Zahl jeden beliebigen Wert annimmt und ihre Verteilung unregelmäßig ist, so daß der mittlere Abstand der Silikatschichten praktisch kontinuierlich verändert wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Röntengeräten.

Chemisches Institut der Universität Rostock.

Eingegangen am 3. Januar 1942.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Weitwinkel-Strukturaufnahmen auf Kugelflächen.

Von Bernhard Hess, Berlin.

Trifft einen Kristall ein räumlich-konvergentes Röntgenstrahlenbündel, und liegt der Konvergenzpunkt der Strahlen auf dem Kristall, so bilden die an den Gitterebenen reflektierten Röntgenstrahlen Kreiskegelflächen, deren halbe Öffnungswinkel gleich den Komplementen der Bragg'schen Reflexionswinkel sind. Nimmt man die Reflexionen nicht auf einer ebenen Fläche, sondern auf einer Kugel mit dem Kristall als Mittelpunkt auf, so entsteht ein besonders übersichtliches Interferenzbild¹⁾. Die Interferenzfiguren sind Kreise oder Kreisbögen mit den Flächenpolen der reflektierenden Ebenen als Mittelpunkte. Man erhält also in den Mittelpunkten der Kreise sofort die Polfigur des Kristalls und aus den Radien der Kreise sofort die Gitterebenenabstände. Da die Interferenzkreise gleichwertiger Ebenen den gleichen Radius haben, so sind diese und damit die Polfigur der Symmetrieelemente des Kristalls leicht zu erkennen.

Die praktische Herstellung solcher Diagramme kann auf verschiedene Weise erfolgen: Entweder man verwendet wie Kossel¹⁾ den zu untersuchenden Kristall als Anode. Für die Praxis hat dieses Verfahren jedoch weniger Bedeutung. Oder es trifft wie bei Linnik²⁾ ein fein ausgeblendeter Röntgenstrahl den Kristall, der zusammen mit dem Aufnahmefilm um zwei sich im Auftreffpunkt des Strahls schneidende Achsen geschaukelt wird. Oder man kann wie der Begründer der Weitwinkelmethode, Seemann³⁾, verfahren und ein räumlich-konvergentes Strahlenbündel auf den Kristall auffallen lassen. Das Verfahren hat den Nachteil, daß bei Durchstrahlungsaufnahmen ein Teil der Platte durch das Primärstrahlenbündel geschwärzt wird. Bei Rückstrahlungsaufnahmen ist es mit den heute käuflichen Röntgenröhren nicht möglich, den Divergenzpunkt der Strahlung auf den Kristall zu verlegen. Das hat den Nachteil, daß die Interferenzen keine Kreiskegel-

1) Ausführliche Beschreibung siehe Kossel: «Röntgeninterferenzen aus Gitterquellen», *Erg. exakt. Naturwiss.* **16** (1937) 295.

2) W. Linnik, *Z. Physik* **61** (1930) 220.

3) H. Seemann, *Ann. Physik* **7** (1930) 633 u. a.; B. Heß, *Z. Kristallogr.* **97** (1937) 197.

flächen mehr bilden, sondern Flächen höherer Ordnung. Nur im Falle einer ebenen Kristalloberfläche bilden die Reflexionen an der zur Oberfläche parallelen Ebene Kreiskegel.

Gelingt es jedoch mit dem Strahlendivergenzpunkt ganz nahe an den Kristall heranzukommen, d. h. das Verhältnis der Strecken Photoplatte—Kristall zu Fokus—Kristall sehr groß zu machen, ohne daß viele der Rückstrahlinterferenzen durch die Röhre oder durch Blenden abgefangen werden, so erhält man bei Verwendung von Photo-Halbkugeln praktisch das oben beschriebene übersichtliche Interferenzbild.

Bevor wir mit der Beschreibung der Apparatur und der Auswertung beginnen, wollen wir noch kurz die Form der Weitwinkel-Rückstrahlinterferenzen bei entfernt liegendem Strahlendivergenzpunkt erläutern¹⁾ und die Fehler berechnen, die entstehen, wenn man bei der Auswertung die Interferenzen als Kreiskegelflächen mit den Kegelspitzen im Kugelmittelpunkt ansieht.

Wir betrachten eine senkrecht zur Zeichenebene stehende ebene Kristalloberfläche $A-B$ (Fig. 1). — Ist die reflektierende Ebene parallel

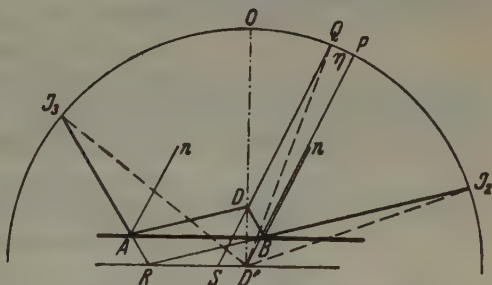


Fig. 1.

zur Kristalloberfläche, so liegen die reflektierten Strahlen auf einem Kreiskegel mit der Spitze in D' , dem Spiegelpunkt zum Strahlendivergenzpunkt (D). Sind die Reflexionsebenen gegen die Kristalloberfläche geneigt (Neigungswinkel φ), so schneiden sich die Verlängerungen der reflektierten Strahlen nicht mehr in einem Punkt. Die Schnittpunkte liegen in der gleichen Entfernung (f) von der Kristalloberfläche wie der Strahlendivergenzpunkt. Die Normale der Kristalloberfläche ($D'O$) und die Normale der Reflexionsebene (n) sollen in der Zeichenebene der Fig. 1 liegen. Beschränken wir uns auf die beiden Extremfälle: 1. Die Ebene der reflektierten Strahlen steht senkrecht zur Zeichenebene. Ihre Spur fällt mit der Normalen $S-D$ zusammen. S ist der virtuelle Punkt. 2. Die Ebene der reflektierten Strahlen soll in der Zeichenebene liegen. Der virtuelle Punkt der Strahlen ist R .

(Unebenheiten der Kristalloberfläche verursachen eine Verlagerung der Reflexionspunkte A, B und damit eine Veränderung von f und φ .)

1) Siehe auch H. Seemann, a. a. O.

Die Strecken $S - D'$ und $R - D'$ sind gegeben durch:

$$\begin{aligned}x_S &= 2f \operatorname{tg} \varphi \\x_R &= f(\operatorname{tg}(\alpha + \varphi) - \operatorname{tg}(\alpha - \varphi))\end{aligned}$$

wobei α den Komplementwinkel des Braggschen Reflexionswinkels bedeutet.

Die Entfernungen der virtuellen Punkte aller anderen Strahlenpaare der betrachteten Reflexionsebene von D' liegen zwischen diesen Werten.

D' sei Mittelpunkt der Photohalbkugel mit dem Radius r . Wir messen auf der Kugel zuerst den Abstand der Interferenzstrahlen von Fall 1 — also den Durchmesser ($2\alpha'_1$) der Interferenzfigur senkrecht zur Zeichenebene (Fig. 1). Der Mittelpunkt (Q) des Durchmessers ist vom wahren Pol der reflektierenden Ebene (P)

$$\eta = \arcsin \left(\frac{x_S}{r} \cos \varphi \right)$$

entfernt und liegt auf dem Großkreis durch Q und O , dem Pol der Kristalloberfläche. In Tabelle I sind für $f/r = 1/50$ die numerischen Werte berechnet.

Tabelle I. Fehlerkorrektur für die Ortsbestimmung des Pols der Gitterebenen.

φ 0°	5°	10°	20°	30°	40°
0°	0° 11' 59"	0° 23' 53"	0° 47' 2"	1° 8' 46"	1° 28' 24"
50°	60°	70°	80°	85°	90°
1° 45' 21"	1° 59' 7"	2° 9' 15"	2° 15' 27"	2° 17' 1"	2° 17' 33"

Zwischen α'_1 und dem wahren Komplementwinkel α des Braggschen Reflexionswinkels besteht die Gleichung

$$\sin \alpha'_1 = \sin \alpha \left(\frac{x_S}{r} \sin \varphi \cos \alpha + \sqrt{1 - \frac{x_S^2}{r^2} \cos^2 \varphi - \frac{x_R^2}{r^2} \sin^2 \varphi \sin^2 \alpha} \right).$$

In der Ebene durch Q und O (Fall 2) seien auf der Kugel die Entfernungen der Interferenzpunkte von Q : $J_2 - Q = \alpha'_2$ und $J_3 - Q = \alpha'_3$. Für diese Meßgrößen gelten die Beziehungen:

$$\begin{aligned}\alpha'_2 &= \alpha - \arcsin \left(\frac{x_R}{r} \cos(\alpha + \varphi) \right) + \arcsin \left(\frac{x_S}{r} \cos \varphi \right) \\ \alpha'_3 &= \alpha + \arcsin \left(\frac{x_R}{r} \cos(\alpha - \varphi) \right) - \arcsin \left(\frac{x_S}{r} \cos \varphi \right).\end{aligned}$$

Das Verhältnis $\frac{\cos \alpha'}{\cos \alpha} = \frac{d}{d'} = \frac{\text{wahrer}}{\text{gemessener}}$ Gitterebenenabstand wurde für $f/r = 1/50$ berechnet; in der Tabelle II ist $\left(1 - \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha'}\right) \cdot 10^{-2}$ angegeben.

(Liegt der Kugelmittelpunkt nicht in D' , sondern etwa auf der Oberfläche des Kristalls, so errechnen sich aus entsprechenden Formeln ungefähr gleich große Fehlerkorrekturen.)

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß sich bei kleinem f/r nur ein geringer Teil der Interferenzen zur Gitterebenenberechnung nicht eignet, während in einem großen Bereich von α und φ die Korrekturen für die aus α_1' , α_2' oder α_3' berechneten Gitterebenenabstände sehr klein sind. Mit zunehmendem f/r wächst am stärksten α_3' an, so daß bei größerem f/r -Wert die Interferenzfiguren zum Teil (praktisch) aus Halbkreisen bestehen, an welche sich in Richtung zum Kristallflächenpol O eine langgestreckte Interferenzkurve anschließt. Dieser Teil der Interferenzfigur kann aus Intensitätsgründen oder wegen Begrenzung des Kristalls auf der Aufnahme fehlen. Wir benutzen zur Gitterkonstantenbestimmung den Durchmesser $2\alpha_1'$ senkrecht zur Richtung Interferenzfigur — Pol der Kristalloberfläche. Er weicht am wenigsten von 2α ab.

Der Vorteil der Weitwinkel-Kugelflächenmethode liegt, wie aus obigem hervorgeht, darin, daß sich die Basiszelle aus einer Aufnahme und ohne sonderliche Mühe bestimmen läßt. Es ist nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit, eine Präzisionsbestimmungsmethode zu beschreiben; wir beschränken uns bei der folgenden Gitterkonstantenbestimmung auf $\pm 30/100$ Genauigkeit.

Die Kugeldiagramme lassen sich mit einfachen Mitteln herstellen:

Als Strahlenquelle eignet sich ein kleines Röntgenrohr, das ich seit Jahren zur Herstellung von Weitwinkel-Rückstrahlaufnahmen benutzte¹⁾.

Ein Glasröhrchen von einigen Millimetern Durchmesser wird einseitig zu einer feinen Spitze ausgezogen und mit einer $20\ \mu$ starken Kupferfolie verschlossen. Das andere Ende des Röhrchens wird mit einer Vakuumpumpe verbunden. An der Kupferfolie und einem in das Rohr eingekitteten Draht liegt die Sekundärspannung eines kleinen Spielzeuginduktoriums (Stromstärke: einige Hundertstel mA; Spitzenspannung ca. 40 kV). Der Fokus auf der Folie hat 0,1—0,3 mm Durchmesser, kann also als sehr gut „punktförmig“ angesehen werden. Je spitzer das Röhrchen ist, desto näher kann man an den Kristall herangehen, ohne daß der Röhrchenschatten stört, und desto kleinere Kristalle können untersucht werden. Um recht spitze Röhrchen zu erhalten wird die Folie auf ein Messinghütchen (H), das auf die Spitze des Glasröhrchens paßt, aufgelötet. Bei Aufnahme (Fig. 3—5) war der Durchmesser der Anode 1,2 mm, die Anode

1) 1938 wurden im II. Phys. Inst. in Stuttgart solche Röntgenröhren den Teilnehmern der Tagung des K. W. I. für Metallkunde gezeigt.

Tabelle II. Fehlerkorrektur:

$\alpha \backslash \varphi$	0°	5°	10°	20°	30°
0° α_1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5° α_1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00	— 0,01	— 0,01
	0,00	0,00	0,00	0,00	— 0,01
10° α_1	0,00	0,00	0,00	— 0,01	— 0,02
	0,00	0,00	0,00	— 0,01	— 0,03
	0,00	0,00	— 0,01	— 0,02	— 0,05
20° α_1	0,00	0,00	— 0,01	— 0,02	— 0,08
	0,00	+ 0,02	0,00	— 0,03	— 0,09
	0,00	— 0,01	— 0,03	— 0,11	— 0,25
30° α_1	0,00	— 0,01	— 0,02	— 0,06	— 0,15
	0,00	+ 0,02	+ 0,02	— 0,04	— 0,15
	0,00	— 0,04	— 0,11	— 0,37	— 0,86
40° α_1	0,00	— 0,01	— 0,02	— 0,10	— 0,22
	0,00	+ 0,06	+ 0,08	0,00	— 0,21
	0,00	— 0,12	— 0,31	— 1,02	— 2,62
50° α_1	0,00	— 0,01	— 0,03	— 0,10	— 0,20
	0,00	+ 0,17	+ 0,24	+ 0,17	— 0,19
	0,00	— 0,50	— 1,23	— 3,23	— 9,83
60° α_1	0,00	— 0,03	0,00	0,00	+ 0,21
	0,00	+ 0,44	+ 0,64	+ 0,54	—
	0,00	— 0,82	— 4,07	— 14,10	—
70° α_1	0,00	— 0,03	+ 0,15	+ 0,67	+ 1,95
	0,00	+ 1,30	+ 1,85	—	—
	0,00	— 2,73	— 9,13	—	—
80° α_1	0,00	— 0,03	+ 1,29	+ 5,62	+ 13,83
	0,00	+ 5,63	—	—	—
	0,00	—	—	—	—
85° α_1	0,00	+ 1,28	+ 6,32	+ 26,51	+ 57,67
	0,00	—	—	—	—
	0,00	—	—	—	—

in Fig. 3 ist 0,6 mm. Mit diesem Röhrchen kann man noch gut bis 0,4 mm an den Kristall herangehen und Kristalle von 1 mm Durchmesser untersuchen. Durch einen feinen Luftstrahl wird die Anodenfolie gekühlt. Sie hat eine Lebensdauer von gut 40 Betriebsstunden. Der Gasdruck wird durch Abquetschen des Verbindungsschlauches zur Pumpe oder durch Lufteinlaß über ein Reduzierventil in den Pumpweg eingestellt.

$$\left(1 - \frac{\text{wahrer}}{\text{gemessener}} \text{Gitterebenenabstand}\right) \cdot 10^{-2}.$$

40°	50°	60°	70°	80°	85°
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
— 0,01	— 0,02	— 0,03	— 0,06	— 0,17	— 0,38
— 0,01	— 0,02	— 0,04	— 0,06	— 0,12	—
— 0,02	— 0,03	— 0,06	— 0,11	— 0,42	—
— 0,04	— 0,08	— 0,13	— 0,23	— 0,60	— 0,64
— 0,05	— 0,09	— 0,14	— 0,56	—	—
— 0,09	— 0,35	— 0,83	— 0,71	—	—
— 0,15	— 0,27	— 0,49	— 0,64	— 1,59	—
— 0,17	— 0,29	— 0,44	—	—	—
— 0,51	— 1,02	— 3,73	—	—	—
— 0,32	— 0,53	— 0,86	— 1,26	— 1,23	—
— 0,33	— 0,56	—	—	—	—
— 1,91	— 5,13	—	—	—	—
— 0,41	— 0,65	— 0,87	— 0,48	+ 9,92	—
— 0,51	—	—	—	—	—
— 7,76	—	—	—	—	—
— 0,30	— 0,25	+ 0,52	+ 4,72	+ 36,75	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
+ 0,55	+ 1,96	+ 5,77	+ 19,46	+ 98,88	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
+ 4,27	+ 10,20	+ 25,02	+ 72,12	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
+ 28,56	+ 54,93	+ 103,52	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
+ 104,17	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Als Photohalbkugeln können bei der angegebenen Genauigkeit einigermaßen runde Abdampfschalen¹⁾ (Fig. 3) benutzt werden, auf welche die Emulsion eines Röntgenfilmes in einfacher Weise aufgebracht

1) Gegossene Glashalbkugeln können von den Sendlinger Optischen Glaswerken, Berlin-Zehlendorf bezogen werden.

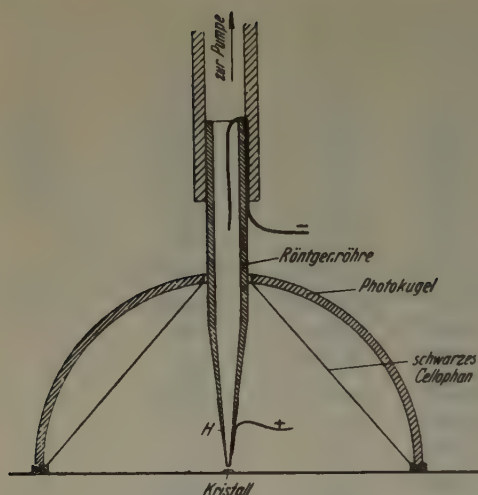


Fig. 2. Schnittzeichnung der Aufnahmeanordnung.

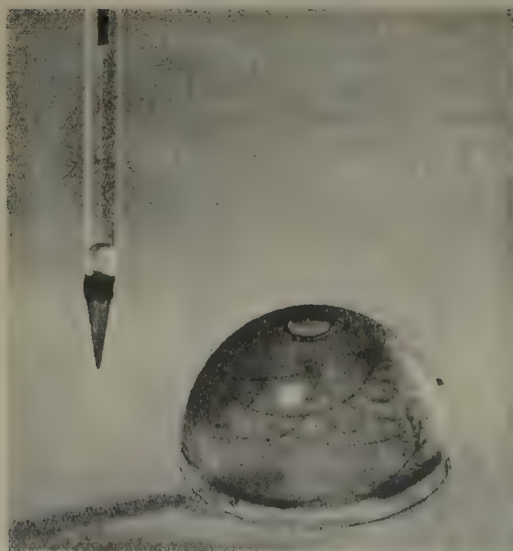


Fig. 3. Röntgenröhre und Photohalbkugel.
(Aluminiumaufnahme; Kugelradius: 26 mm;
Belichtungszeit 1 Stunde).

wird¹⁾. Die Halbkugeln werden zur Durchführung der Röhre mit einem Loch in der Mitte versehen. Zum Schutze gegen optisches Licht sind die Halbkugeln (bis zur Fertigstellung der Aufnahme) außen schwarz lackiert und innen durch einen Kegel aus schwarzem Cellophan abgedeckt. Die Belichtungszeit beträgt ca. 1 Stunde.

Wir wollen nun an einem Beispiel eine Kristallanalyse mit Hilfe der Weitwinkel-Kugelaufnahme durchführen. Zum Ausmessen benutzen wir einen Streifen Millimeterpapier. Das geeignetste Meßinstrument ist eine Glaskugel mit Längen- und Breitenkreisen und einem Außendurchmesser, der

1) Die kurze Zeit in Wasseraufgequollene Emulsion eines Sinofilmes wird in die Halbkugel abgestreift; bei Erwärmung auf 35—40° wird diese dünnflüssig und kann durch Bewegen der Kugelschale in der Hand über die Halbkugelfläche verteilt werden. Beim Erkalten erstarrt sie wieder und wird zum Trocknen am besten in den Exsikkator gebracht.

gleich dem Innendurchmesser der Photohalbkugel ist.

Zunächst die Bestimmung der Laue-Symmetrie:

Auf Fig. 4 erkennt man an den vier kleinen Interferenzkreisen die Lage des Pols einer vierzähligen Drehachse. Es kommen also nur das tetragonale und das kubische System als Kristallsymmetrie in Frage. Auf Fig. 5 ist ferner der Pol einer dreizähligen Achse zu erkennen; er fällt mit dem Mittelpunkt des kleinen Interferenzdoppelkreises zusammen. Die Kombination von vierzähliger und dreizähliger Drehachse kommt nur im kubischen System vor. Also ist der Kristall der Laue-Symmetrie T_h oder O_h zuzuordnen. (Als Abstand der beiden Achsen wird auf der Kugel $56,7^\circ$ gemessen; der wahre Wert ist $54,7^\circ$). T_h unterscheidet sich von O_h durch das Fehlen der drei Nebenspiegelebenen. Im Falle der Symmetrie O_h müssen die beiden Drehachsen auf einer gemeinsamen Spiegelebene liegen. Diese kann auf der Aufnahme festgestellt werden. Ihre Spur geht (Fig. 4) durch den Pol der vierzähligen Drehachse, durch die Mitten des

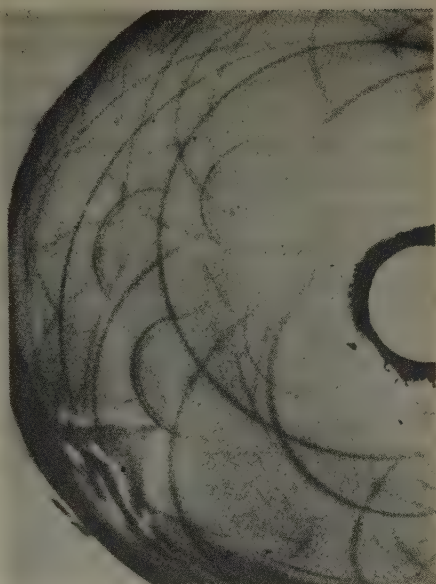


Fig. 4.

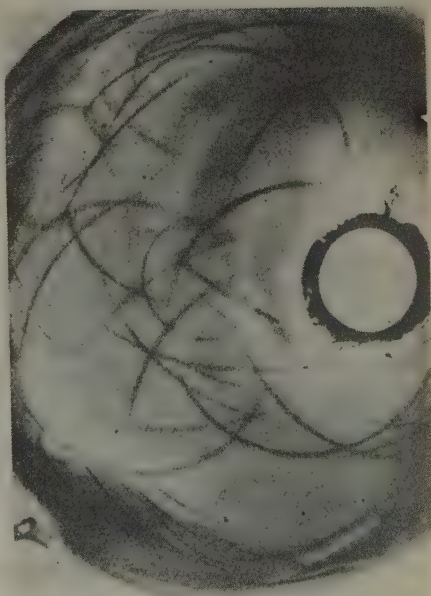


Fig. 4 und 5. Teilwiedergaben der Aufnahme Fig. 3.

obersten und untersten kleinen Doppelkreises und als Winkelhalbierende durch die Schnittpunkte einiger der markanten Interferenzen. Wir haben also sehr rasch die Laue-Symmetrie des Kristalls als O_h ermittelt.

(Man kann bei der Symmetriestimmung, auch folgendermaßen verfahren: Auf passenden Glaskugeln zeichnet man sich die Polfiguren der Laue-Symmetrieklassen ein und probiert, mit welcher Symmetrieklasse die Symmetrien der Photokugel zur Deckung gebracht werden können.)

Die Orientierung des untersuchten Kriställchens ist durch seine Lage zur Kugel und die Pole der beiden Drehachsen bestimmt.

Zur Berechnung der Gitterkonstanten benutzen wir die kleinen Interferenzkreise (Halbkreise) um die vierzählige Achse (Fig. 4). Sie liegen im Gebiet kleiner Fehlerkorrektur (OQ zwischen 22° und 44°), und die durch Schwankungen von r unserer ungenauen Photokugel sich zusätzlich ergebende Fehlmessung des Kegelöffnungswinkels α wirkt sich nur wenig auf die Gitterkonstante aus, da die kleinen Kreise Rückstrahlinterferenzen mit großem Bragg'schen Winkel sind.

Ein Fehler von 10% bei der Bestimmung des Kegelöffnungswinkels der kleinen Interferenzdoppelkreise ($K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Interferenzen) verursacht einen Fehler von weniger als 1% für die Gitterkonstante.

Der Durchmesser der vier kleinen $K\alpha_1$ -Interferenzkreise ist 9,2 mm, das sind $20,4^\circ$ für den Öffnungswinkel $2\alpha_1$ des Interferenzkegels oder $90^\circ - \alpha_1 = 79,8^\circ$ für den Bragg'schen Reflexionswinkel. Es ist also:

$$\frac{4 \sin^2 79,8^\circ}{1,537^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = 1,640.$$

Da auf Fig. 4 um die vierzählige Drehachse nur vier und keine acht gleichwertigen Interferenzen vorhanden sind, müssen die Mittelpunkte der Kreise entweder auf den (sich im Pol der vierzähligen Achse schneidenden) Hauptspiegelebenen oder in den Mitten dazwischen, d. h. auf den Nebenspiegelebenen der Holoedrie liegen. Ihre Indizes müssen also $(h\ h\ 0)$ oder $(h\ k\ k)$ sein. Oben haben wir schon erkannt, daß sie auf Nebenspiegelebenen liegen, also $(h\ k\ k)$ -Ebenen sind. Andererseits muß der Interferenzkreis um die dreizählige Achse auf Fig. 5 mit dem gleichen Durchmesser 9,2 mm von einer Oktaederebene $(h\ h\ h)$ herrühren.

Die quadratische Form lautet also:

$$\frac{h_1^2 + 2k_1^2}{1,640} = a^2 \quad \text{und} \quad \frac{3h_2^2}{1,640} = a^2.$$

Es sind also die ganzen Zahlen zu suchen, welche sich aus $3h^2$ wie aus $h^2 + 2k^2$ zusammensetzen lassen. Diese sind:

27	für	3 3 3	und	5 1 1
108	»	6 6 6	»	10.2.2
243	»	9 9 9	»	15.3.3
363	»	11.11.11	»	19.1.1 usw.

Die Berücksichtigung der Lagekoordinaten der Ebene ($h k k$) führt zur Ermittlung des richtigen Ebenenpaares:

Gemessen wird auf der Kugel für den Winkel der Ebenennormalen auf ($h k k$) zur vierzähligen Drehachse, d. h. zur Koordinatenachse $16,7^\circ$, berechnet für die Ebene (19.1.1) $4,2^\circ$ und für die Ebene (5 1 1) $15,8^\circ$.

Die Indizes der beiden Reflexionsebenen sind also:

3 3 3 und 5 1 1.

Hieraus ergibt sich

$$a/n = \sqrt{\frac{27}{1,640}} = 4,057.$$

Setzen wir $n = 1$ also $a = 4,057$ so erhalten wir für die Quadratsummen der Indizes der Reflexionsebenen der Kreise mit den zwei nächstgrößeren Durchmessern (das sind die drei ($h k k$)-Reflexionen um die dreizählige Achse in Fig. 5 und eine ($h k 0$)-Reflexion) 24 und 20 mit den Ebenen (4 2 2) und (4 2 0) neben 27 für die oben zur Berechnung von a/n benutzten kleinsten Kreise. Es fehlen auf der Aufnahme Interferenzkreise mit Durchmesserwerten, die zwischen denen der betrachteten drei kleinsten Interferenzkreise liegen, also die Kreise, die den Quadratsummen 26, 25, 22, 21 und damit den Ebenen (5 1 0), (4 3 1), (5 0 0), (4 3 0), (3 3 2) und (4 2 1) entsprechen. Die Ebenen haben alle gemischte Indizes. Das Fehlen der Interferenzen kann also durch das Vorhandensein einer flächenzentrierten Basiszelle erklärt werden. Nimmt man dagegen $n = 2$ an, so erhält man $a = 8,114$ und damit für die Quadratsummen der drei kleinsten Interferenzkreise 108, 96 und 80. Zwischen diesen Werten fehlen die Quadratsummen von Ebenen 50 verschiedener Indextripel, denen eine sehr große Zahl von Interferenzkreisen mit 22 verschiedenen Durchmessern entsprechen. Durch Annahme einer doppelt-primitiven Elementarzelle kann nur die Auslöschung von Interferenzkreisen elf verschiedener Radien, durch Annahme einer vierfach-primitiven Zelle die Auslöschung von Kreisen sieben verschiedener Radien erklärt werden. $n = 2$ und höhere Werte sind also nicht möglich.

Die Gitterkonstante ist also $4,057 \text{ \AA} \pm 30/100$.

Die zur Berechnung von a benutzten Kreise sind zum Teil Reflexionen an Ebenen mit ungerader Indexsumme; andererseits fehlen, wie gezeigt wurde, die Reflexionen der Ebenen gemischter Indextripel.

Der Kristall hat also ein flächenzentriertes kubisches Gitter mit der Gitterkonstante $4,057 \text{ \AA} \pm 3^0_{00}$.

Untersucht wurde ein ca. $2 \cdot 2 \text{ mm}$ großes Kriställchen in der Oberfläche eines Aluminiumbleches. Für Reinstaluminium wurde a zu $4,04_1 \text{ \AA}$ (Strukturbericht) bestimmt.

Zusammenfassung.

Es werden Weitwinkel-Rückstrahldiagramme auf Kugelflächen beschrieben. Die Ausmessung der Aufnahmen für den Fall, daß der Strahlendivergenzpunkt vom Kristall entfernt ist und die Formeln zur Berechnung der Fehlerkorrekturen werden angegeben. Für ein Verhältnis Kristall — Strahlendivergenzpunkt : Kugelradius = $1/50$ sind die numerischen Werte mitgeteilt.

Es wurde gezeigt, wie mit bescheidenen Hilfsmitteln Rückstrahl-Kugeldiagramme hergestellt werden können. Die Aufnahmen selbst sind sehr einfach zu machen, da keine Justierung des Kristalls notwendig ist.

Die Laue-Symmetrie, die Orientierung, die Gitterkonstante und schließlich die Basiszelle lassen sich aus einer Aufnahme ermitteln, wie an einem Beispiel gezeigt wurde.

Ein Kugeldiagramm und eine Debyeaufnahme liefern die zur vollständigen Strukturanalyse notwendigen Bestimmungsstücke. Mit Hilfe der oben gewonnenen Daten wird die Debyeaufnahme indiziert. Aus der Lage der Debyeringe wird die Gitterkonstante eventuell noch genauer bestimmt, und die Intensitäten der Interferenzen führen zu weiteren Aussagen über den Kristall.

Durch die Weitwinkeldiagramme auf Kugelflächen wird die Kristallstrukturanalyse sehr vereinfacht.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Rahmen einer größeren Untersuchungsreihe, welche unter Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt wird. Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln.

Herrn H. E. von Steinwehr bin ich für eingehende Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 8. Januar 1942.

D 15.

Kristallstrukturuntersuchungen an den Triphenylen des Wismuts, Arsens und Antimons.

(Vollständige Strukturbestimmung des Wismuttriphenyls.)

Von Johannes Wetzel, Leipzig.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie
der Universität Leipzig Nr. 417.)

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Übersicht der bisherigen Arbeiten	305
1. Wismuttriphenyl	305
2. Arsentriphenyl	306
3. Antimontriphenyl	307
II. Kristallographische und optische Untersuchungen	308
1. Wismuttriphenyl	308
2. Arsentriphenyl	312
3. Antimontriphenyl	314
III. Röntgenographische Untersuchungen	316
1. Laue-Diagramme	316
2. Ermittlung der Translationsperioden, der Translations- und Raum- gruppen	316
a) Wismuttriphenyl	316
b) Arsentriphenyl	320
c) Antimontriphenyl	321
3. Bestimmung der Struktur des Wismuttriphenyls	322
a) Ermittlung der Parameter der Wismutatome	322
b) Pattersonanalyse	324
c) Mögliche Lage der Benzolringe	336
d) Fourieranalyse	336
e) Vergleich der berechneten und beobachteten Strukturamplituden	340
IV. Zusammenfassung der Ergebnisse	345
Literaturverzeichnis	346

I. Übersicht der bisherigen Arbeiten.

1. Wismuttriphenyl, $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Als erste stellten A. Michaelis und A. Polis (1) Wismuttriphenyl dar. Sie erhielten es durch Erhitzen einer gepulverten Wismut-Natrium-

Legierung mit Brombenzol. Das von mir untersuchte Präparat wurde nach Pfeifer und Pietsch (2) durch Kochen einer ätherischen Phenylmagnesiumbromidlösung mit Wismuttrichlorid hergestellt¹⁾.

Nach den Angaben von Michaelis und Marquardt (3) existiert Wismuttriphenyl in zwei monoklinen Modifikationen: einer tafelförmigen (Schmp. 75°) und einer prismatischen (Schmp. 78°). $D^{20} = 1,5851$. P. Pascal (4) gibt den Wert $D^{15} = 1,952$ an.

Kristallographische und optische Untersuchungen führte Arzruni (3) mit folgenden Ergebnissen durch: I. Modifikation. Nadelförmige Kristalle, deren Längsachse senkrecht zur Symmetrieebene steht. An den Kristallen ließ sich nur der Winkel der zwei Querflächen zu 109° 40' bzw. 70° 40' messen. Das Achsenverhältnis konnte nicht festgestellt werden, weil geeignete Flächen fehlten. Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Symmetrieebene und fast normal zu einer der beiden Querflächen, jedoch etwas gegen den spitzen Winkel geneigt²⁾.

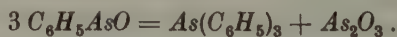
II. Modifikation. Dünne, tafelförmige Kristalle, vom Prisma {110} und Pinakoid {001} begrenzt. Diese Flächen bilden folgende Neigungswinkel miteinander: (110):(1 $\bar{1}$ 0) = 100° 22'; (110):(001) = 73° 43'. Die Symmetrieebene halbiert den spitzen Winkel des Prismas und fällt mit der Ebene der optischen Achsen zusammen. Von diesen steht eine fast senkrecht auf (001).

Im Gegensatz zu Arzruni gibt Groth (5) an, daß bei der nadligen Modifikation wie bei den Tafeln die Ebene der optischen Achsen parallel {010} verläuft.

Fast alle organischen Lösungsmittel lösen Wismuttriphenyl sehr leicht. Sein Dipolmoment im gelösten Zustand ist 0 (8).

2. Arsentriphenyl, $As(C_6H_5)_3$.

La Coste und A. Michaelis (6) konnten als erste Arsentriphenyl im Rückstand bei der Darstellung von Diphenylarsenchlorür nachweisen. Zur Erzielung größerer Ausbeuten erhitzten sie Monophenylarsenoxyd, das in der Hitze nach der Gleichung zerfällt:



Michaelis und Reese (7) erhielten das Triphenylarsin durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Äther verdünntes Gemisch von Arsentrichlorid

1) Die bei meiner Arbeit verwendeten Triphenyle des Wismuts, Arsens und Antimons stellte mir liebenswürdigerweise Herr Prof. Dr. Frz. Hein zur Verfügung. Für die mir von ihm zuteil gewordene Unterstützung danke ich herzlich.

2) Diese Angabe stimmt mit der von mir getroffenen Feststellung (S. 311) überein unter der Voraussetzung, daß der spitze Winkel 70° 40' beträgt.

und Brombenzol. Ebenso wie Wismuttriphenyl läßt sich auch die entsprechende Arsenverbindung durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid und Arsentrichlorid in Äther gewinnen (2). Nach diesem Verfahren wurde das von mir untersuchte Präparat dargestellt. Folgende kristallographische und physikalische Daten liegen vor (12): Arsentriphenyl kristallisiert triklin-pinakoidal in Tafeln. Es ist isomorph mit Antimontriphenyl, sein Schmelzpunkt liegt bei 58° – 59° . Die von Michaelis und Reese aus alkoholischer Lösung erhaltenen Kristalle zeigen nur die Formen $\{01\bar{1}\}$ und $\{11\bar{1}\}$, die einen Winkel von annähernd 55° miteinander bilden. Das spezifische Gewicht ist $D = 1,306$ (9). Triphenylarsin ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Von E. Bergmann und W. Schütz (8) wurde das Dipolmoment in gelöstem Zustand (Benzol) zu 1,07 Debye bestimmt.

3. Antimontriphenyl, $Sb(C_6H_5)_3$.

Ebenso wie das Arsentriphenyl läßt sich die Antimonverbindung gewinnen, wenn man Natrium auf ein mit Benzol verdünntes Gemisch von Antimonchlorid und Brombenzol einwirken läßt. Diese Darstellungsweise wird von Michaelis und Reese (10) angegeben. Das von mir benutzte Material wurde nach Pfeiffer (2) mit Hilfe des Grignardschen Reagenz gewonnen.

Über die Eigenschaften des Antimontriphenyls ist folgendes bekannt (12): Es bildet farblose oder schwach gelbliche $(11)^1$, klare, triklone Tafeln, die sich leicht in organischen Lösungsmitteln lösen. Das Dipolmoment in Lösung (Benzol) wird mit 0,57 Debye angegeben (8). In Alkohol ist das Triphenylstibin schwer löslich. Das spezifische Gewicht beträgt 1,4998 bei 12° , der Schmelzpunkt liegt bei 48° .

Nimmt man die Tafelebene der Kristalle als (001) an, so werden noch fünf weitere Formen beobachtet, nämlich: $\{01\bar{1}\}$, $\{010\}$, $\{100\}$, $\{11\bar{1}\}$ und $\{1\bar{1}\bar{1}\}$. Nach der a -Achse sind die Tafeln meist etwas länger als nach der b -Achse. Man findet auch Kristalle, bei denen das Umgekehrte der Fall ist. Manchmal nehmen die Kristalle prismatische Form an, wenn $\{001\}$ und $\{01\bar{1}\}$ am stärksten entwickelt sind. Bisweilen sind die Tafeln mit vorherrschender Basis $\{001\}$ von $\{01\bar{1}\}$ und $\{11\bar{1}\}$ begrenzt. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Unter Zugrundelegung eines rechtshändigen Koordinatensystems gibt Arzruni (12) das Achsenverhältnis $a:b:c = 0,6970:1:0,8894$ und die Achsenwinkel: $\alpha = 100^{\circ} 38'$, $\beta = 103^{\circ} 37'$, $\gamma = 75^{\circ} 25'$ an.

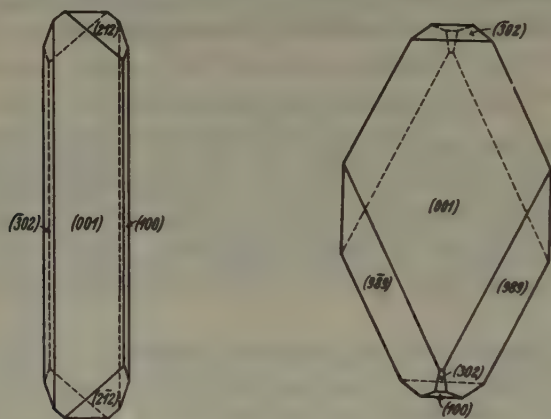
1) Ich beobachtete, daß die farblosen Kristalle sich unter der Einwirkung des Tageslichtes schwach gelblich färben. Die Färbung ging aber in der Dunkelheit völlig zurück.

Über das optische Verhalten werden folgende Angaben gemacht: Durch die Fläche (001) ist ein Achsenbüschel sichtbar. Die Ebene der optischen Achsen geht durch den stumpfen Winkel γ und schließt auf der Fläche (001) mit der b -Achse einen Winkel von ca. $7^\circ 45'$ ein. Diese Angaben von Arzruni sind nicht ganz eindeutig.

II. Kristallographische und optische Untersuchungen.

1. Wismuttriphenyl.

Durch Verdunsten einer Lösung der Verbindung in Petroläther wurden farblose, durchsichtige Kristalle hergestellt. Auf diese Weise erhielt ich



a) Prismatischer Kristall.

b) Tafeliger Kristall.

Fig. 1. Wismuttriphenyl.

sowohl nadlige wie tafelförmige Kristalle (Fig. 1a und 1b). Spaltbarkeit und Zwillingsbildung waren nicht zu beobachten. Die Nadelachse wurde als b -Achse angenommen, da eine Achse des Auslöschungskreuzes ihr parallel läuft. Die taflichen Kristalle sind unschwer als zur monoklinprismatischen Klasse gehörig zu erkennen, weil außer der zweizähligen Achse eine dazu senkrechte Symmetrieebene und ein Symmetriezentrum auftreten. Die Flächen der Zone der b -Achse sind bei den Kristallen vom nadligen und vom taflichen Habitus gut entwickelt. Seitlich sind die Tafeln und Nadeln nur durch ein Prisma vierter Art $\{hkl\}$ begrenzt¹⁾. Tafelebene (001). Die Ergebnisse der Vermessung, die auf dem zweikreisigen Reflexgoniometer erhalten wurden, sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

1) Es war sehr schwierig, die Indizes dieser Flächen zu bestimmen, da diese äußerst schlecht reflektierten und z. T. gekrümmt waren.

Tabelle I. Kristallvermessung von Wismuttriphenyl.

Kristall-Nr. u. -Form	Vorläufige Bezeichnung der Flächen	Gemessen		Flächen- winkel	Bemer- kungen ¹⁾	
		v.	h.			
I	<i>c</i>	346° 22'	110° 0'	65° 31'	st., sf.	
	<i>b</i>	51° 53'	110° 0'	44° 4'	s., sf.	
	<i>a</i>	95° 57'	110° 0'	70° 26'	s., sf.	
	<i>f</i>	166° 23'	110° 0'	65° 28'	s., sf.	
	Nadelig	<i>e</i>	231° 51'	110° 0'	44° 1'	s., usf.
	<i>d</i>	275° 52'	110° 0'	70° 30'	s., stv.	
(010) polar.						
II	<i>f</i>	72° 5'	110° 0'	70° 26'	st., sf.	
	<i>a</i>	142° 31'	110° 0'	44° 4'	s., usf.	
	<i>b</i>	186° 35'	110° 0'	65° 30'	st., sf.	
	<i>c</i>	252° 5'	110° 0'	70° 26'	s., usf.	
	Nadelig	<i>d</i>	322° 31'	110° 0'	44° 4'	s., v.
	<i>e</i>	6° 35'	110° 0'	65° 30'	st., usf.	
(010) polar.						
III	<i>b</i>	206° 44'	110° 0'	65° 28'	st., sf.	
	<i>c</i>	141° 16'	110° 0'	70° 27'	st., sf.	
	<i>d</i>	70° 49'	110° 0'	44° 4'	s., sf.	
	<i>e</i>	26° 45'	110° 0'	65° 32'	s., sf.	
	Nadelig	<i>f</i>	321° 13'	110° 0'	70° 31'	s., usf.
	<i>a</i>	250° 42'	110° 0'	43° 58'	st., sf.	
(010) polar.						
IV	<i>a</i>	251° 36'	110° 0'	44° 7'	st., sf.	
	<i>b</i>	295° 43'	110° 0'	65° 33'	st., usf.	
	<i>c</i>	1° 16'	110° 0'	70° 32'	s., usf.	
	<i>d</i>	71° 48'	110° 0'	44° 1'	s., stv.	
	Nadelig	<i>e</i>	115° 49'	110° 0'	65° 27'	s., sf.
	<i>f</i>	181° 16'	110° 0'	70° 20'	s., sf.	
(010) polar.						
V	<i>f'</i>	218° 29'	110° 0'	70° 25'	st., usf.	
	<i>a'</i>	288° 54'	110° 0'	44° 4'	st., sf.	
	(Tafelebene)					
	<i>b'</i>	332° 58'	110° 0'	65° 30'	st., sf.	
	<i>c'</i>	38° 28'	110° 0'	40° 40'	s., sf.	
	Tafelig	<i>g'</i>	79° 8'	110° 0'	29° 47'	s., sf.
	<i>d'</i>	108° 55'	110° 0'	44° 5'	st., v.	
	(Tafelebene)					
	<i>e'</i>	153° 0'	110° 0'	65° 29'	st., sf.	
(010) polar						

1) Für die Eigenschaften der Reflexe wurden folgende Abkürzungen benutzt:
 st. = lichtstark, s. = lichtschwach, sf. = scharf, usf. = unscharf, v. = verwackelt,
 stv. = stark verwackelt.

Kristall-Nr. u. -Form	Vorläufig. Bezeichnung d. Flächen	Gemessen v.	h.	Flächen- winkel	Bemer- kungen
VI Tafelig	<i>a'</i>	212° 20'	110° 0'	44° 0'	st., usf.
	<i>b'</i>	168° 20'	110° 0'	65° 35'	s., usf., v.
	<i>c'</i>	102° 45'	110° 0'	70° 29'	s., sf.
	<i>d'</i>	32° 16'	110° 0'	44° 8'	st., sf.
	<i>e'</i>	348° 8'	110° 0'	65° 25'	s., v.
	<i>f'</i>	282° 43'	110° 0'	70° 23'	st., sf.
		(010) polar.			
VII Nadelig	<i>a</i>	84° 43'	110° 0'	70° 27'	st., sf.
	<i>f</i>	155° 10'	110° 0'	65° 31'	st., sf.
	<i>e</i>	220° 41'	110° 0'	44° 4'	st., usf.
	<i>d</i>	264° 45'	110° 0'	70° 25'	st., sf.
	<i>c</i>	335° 10'	110° 0'	109° 33'	st., sf.
	<i>h</i>	106° 53'	86° 26'	—	s., usf.
		(010) polar.			
VIII Nadelig	<i>b</i>	343° 5'	110° 0'	44° 4'	st., sf.
	<i>a</i>	299° 1'	110° 0'	70° 26'	s., v.
	<i>f</i>	228° 35'	110° 0'	65° 32'	s., sf.
	<i>e</i>	163° 3'	110° 0'	44° 2'	s., usf.
	<i>d</i>	119° 1'	110° 0'	135° 56'	s., v.
	<i>h</i>	276° 57'	86° 32'	—	s., usf.
		(010) polar.			
IX Nadelig	<i>a</i>	102° 54'	110° 0'	43° 58'	st., sf.
	<i>b</i>	146° 52'	110° 0'	65° 29'	s., usf.
	<i>c</i>	212° 21'	110° 0'	70° 29'	st., sf.
	<i>d</i>	282° 50'	110° 0'	44° 4'	st., sf.
	<i>e</i>	326° 54'	110° 0'	65° 32'	st., sf.
	<i>f</i>	32° 26'	110° 0'	70° 28'	s., usf.
	<i>i</i>	80° 46'	73° 20'	—	s., usf.
		(010) polar.			
X Tafelig	<i>a'</i>	polar	20° 0'	—	st., st.
	<i>k</i>	71° 2'	60° 26'	—	s., usf.
	<i>k'</i>	307° 58'	60° 33'	—	s., usf.
XI Tafelig	<i>a'</i>	polar	20° 0'	—	st., sf.
	<i>l</i>	152° 37'	62° 1'	—	s., sf.
	<i>l'</i>	278° 57'	62° 1'	—	s., sf.
XII Tafelig	<i>a'</i>	polar	20° 0'	—	st., sf.
	<i>b'</i>	169° 46'	63° 58'	—	st., sf.
	<i>m</i>	285° 48'	62° 46'	—	st., sf.
	<i>m'</i>	53° 44'	62° 50'	—	st., sf.

Aus dieser Tabelle ist ohne weiteres zu entnehmen, daß die Winkelverhältnisse der Tafeln und Nadeln in der Zone der b -Achse übereinstimmen. Der Fläche $f = f'$ werden die Indizes (100) und der Fläche $a = a'$ die Indizes (001) gegeben. Damit ist der Achsenwinkel $\beta = 109^\circ 34'$ festgelegt. In der Tabelle IIa sind die Ergebnisse der Berechnung der Flächenindizes zusammengefaßt. Tabelle IIb gibt die Winkel, die die Flächen miteinander bilden, wieder.

Tabelle IIa.

Berechnung der Flächenindizes des Wismuttriphenyls.

Kristall-Nr.	$a : b : c =$	zur Berechnung benutzte Flächen	Indizes
VII, VIII	$2 \cdot 1,1558 : 1 : 2 \cdot 0,5827$	h	(212)
X	$\frac{5}{4} \cdot 1,8444 : 1 : \frac{5}{4} \cdot 0,9310$	k, k'	(545)
IX, XI	$\frac{7}{6} \cdot 1,9768 : 1 : \frac{7}{6} \cdot 0,9974$	$i = l, l'$	(767)
XII	$\frac{9}{8} \cdot 2,0473 : 1 : \frac{9}{8} \cdot 1,0322$	m, m'	(989)
$a : c =$			
I—IX	$-1,9825 \sim -\frac{3}{2} \cdot 1,3084$	$b = b'$	($\bar{3}$ 02)
V	$1,9825 \sim \frac{3}{2} \cdot 1,3084$	g'	(302)

Durch Bildung des Mittelwertes erhält man für das Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 2,3067 : 1 : 1,1635.$$

Tabelle IIb. Die Flächenwinkel des Wismuttriphenyls.

Indizes	Flächenwinkel	Indizes	Flächenwinkel
(100) : (001)	$70^\circ 26'$	(767) : (001)	$42^\circ 1'$
($\bar{3}$ 02) : (001)	$44^\circ 4'$	(989) : (001)	$42^\circ 48'$
(302) : (001)	$29^\circ 47'$	(212) : ($\bar{2}$ 1 $\bar{2}$)	$132^\circ 58'$
($\bar{3}$ 02) : ($\bar{1}$ 00)	$65^\circ 30'$	(545) : ($\bar{5}$ 4 $\bar{5}$)	$110^\circ 24'$
(212) : (001)	$31^\circ 51'$	(767) : ($\bar{7}$ 6 $\bar{7}$)	$106^\circ 40'$
(545) : (001)	$40^\circ 29'$	(989) : ($\bar{9}$ 8 $\bar{9}$)	$104^\circ 46'$

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die von mir untersuchten prismatischen und tafelförmigen Kristalle nicht zwei verschiedene Modifikationen darstellen, sondern es handelt sich nur um Kristalle mit verschiedenem Habitus.

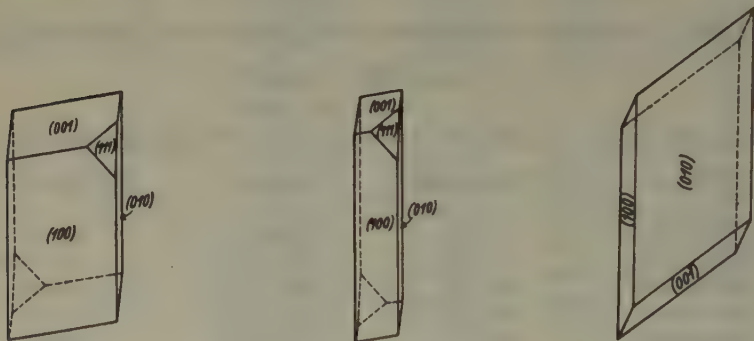
In optischer Hinsicht zeigten die Nadeln und Tafeln das gleiche Verhalten, im Gegensatz zu den Angaben von Arzruni (3). Wismuttriphenyl ist optisch positiv. Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht auf {010} und ist nicht parallel diesen Flächen, wie Groth (5) angibt. Es konnte eine sehr starke Dispersion des optischen Achsenwinkels festgestellt

werden. Die Messung auf dem *U*-Tisch ergab: $+2 V_{\text{NaD}} = 66^\circ \pm 2^\circ$ und $+2V_{436\mu\mu} = 80^\circ \pm 2^\circ$; $n_\alpha // b$; $n_\beta \sim \perp (001)$ (Abweichung um 5°); $n_\gamma \sim // a$.

Die Brechungsindizes wurden nach der Umhüllungsmethode bestimmt. Als Einbettungsflüssigkeit erwies sich für die Bestimmung von n_α eine gesättigte Lösung von Wismuttriphenyl in Methylenjodid als geeignet, der einige Tropfen einer mit Schwefel gesättigten Methylenjodidlösung zugesetzt wurden. Die Bestimmung des Brechungsindex dieser Mischung mit Hilfe eines Pulfrich-Refraktometers ergab bei Zimmertemperatur für n_α den Wert $1,753 \pm 0,001$. Zur Ermittlung von n_γ konnte keine geeignete Flüssigkeit gefunden werden. Beim Einbetten in Phenyljodarsin trat nach einigen Sekunden Zersetzung ein. Es konnte nur beobachtet werden, daß n_γ kleiner als der Brechungsindex ($n_D = 1,85$) des Arsins ist. Alle Beobachtungen wurden im *Na*-Licht angestellt.

2. Arsentriphenyl.

Ebenso wie bei der Wismutverbindung wurden die Kristalle durch Verdunsten einer Lösung von Arsentriphenyl in Petroläther gewonnen.



a) Tafelig nach $\{100\}$. b) Gestreckt nach $[001]$. c) Tafelig nach $\{010\}$.

Fig. 2. Arsentriphenyl-Kristalle.

Aus diesem Lösungsmittel kristallisiert die Verbindung in farblosen, glasklaren Nadeln und etwas gestreckten Tafeln (Fig. 2a und 2b). Die Kristalle zeigen im allgemeinen nur drei Pinakoide. Bisweilen konnte an Tafeln und Nadeln auch noch ein Pinakoid vierter Art beobachtet werden. Ich stelle die triklinen Kristalle so auf, daß die Nadelachse bzw. die Richtung, in der die Tafeln gestreckt sind, zur *c*-Achse und die Tafelebene zu (100) wird.

Die mit Hilfe von Petroläther hergestellten Kristalle waren für die optische Untersuchung, als zu dick, nicht geeignet. Man erhält dagegen

sehr dünne Tafeln nach (010) (Fig. 2c), die ebenfalls nach der *c*-Achse gestreckt sind, bei Verwendung eines Gemisches von Benzol mit Petroläther als Lösungsmittel. Aus Methylalkohol kristallisiert Arsentriphenyl vorwiegend in Nadeln aus. Die kristallographische Vermessung mit Hilfe des zweikreisigen Reflexgoniometers ergab:

Tabelle III. Kristallvermessung von Arsentriphenyl.

Kristall-Nr. und -Form	Indizes	Gemessen		Flächen- winkel	Bemerkungen
		v	h		
I Nadelig	($\bar{1}00$)	169° 33'	110° 0'	94° 57'	st., sf.
	(010)	74° 36'	110° 0'	85° 4'	st., sf.
	(100)	349° 32'	110° 0'	94° 58'	st., sf.
	(0 $\bar{1}0$)	254° 34'	110° 0'	85° 1'	st., sf.
	(001)	336° 27'	58° 49'	—	st., sf.
II Tafelig	($\bar{1}00$)	335° 14'	110° 0'	85° 4'	st., sf.
	(0 $\bar{1}0$)	60° 18'	110° 0'	94° 56'	st., usf.
	(100)	155° 14'	110° 0'	85° 2'	st., v.
	(010)	240° 16'	110° 0'	94° 58'	st., sf.
	(001)	142° 15'	58° 47'	—	s., sf.
III Tafelig	(0 $\bar{1}0$)	280° 49'	110° 0'	85° 4'	st., sf.
	($\bar{1}00$)	5° 53'	110° 0'	94° 57'	s., usf.
	(010)	100° 50'	110° 0'	85° 3'	s., sf.
	(100)	185° 53'	110° 0'	94° 56'	s., sf.
	(001)	198° 51'	58° 48'	—	st., sf.
	(111)	160° 47'	88° 57'	—	s., sf.

Für die Winkel der Pinakoide wurde gefunden: (010) : (001) = 94° 43';
(100) : (001) = 52° 22'; (100) : (010) = 85° 3'

Die Achsenwinkel errechnen sich daraus zu:

$$\alpha = 80^\circ 9'; \quad \beta = 128^\circ 28,5'; \quad \gamma = 99^\circ 58'$$

Für das kristallographische Achsenverhältnis ergibt sich:

$$a : b : c = 1,1042 : 1 : 1,2570.$$

Die optische Untersuchung führte zu folgenden Ergebnissen. Arsentriphenyl ist optisch negativ. Die Ebene der optischen Achsen bildet mit (010) einen Winkel von 66°—68°. $2V_\alpha = 20^\circ - 30^\circ$ 1).

Die Umhüllungsmethode lieferte für die Brechungsindizes die Werte $n_{D\alpha'} = 1,661 \pm 0,001$ und $n_{D\gamma'} = 1,755 \pm 0,001$. Zur Bestimmung von n_α wurde

1) Bei *U*-Tischmessungen von nach (010) tafligen Kristallen verlangte die Einstellung einer Achse eine so große Kippung des *U*-Tisches, daß eine größere Genauigkeit nicht zu erreichen war.

als Einbettungsflüssigkeit eine mit etwas Chinolin verdünnte Lösung von Arsentriphenyl in Monobromnaphthalin verwendet. Für die Bestimmung von n_D , erwies sich eine gesättigte Lösung von Arsentriphenyl in Methyljodid als geeignet, die mit etwas Phenyljodarsin versetzt wurde.

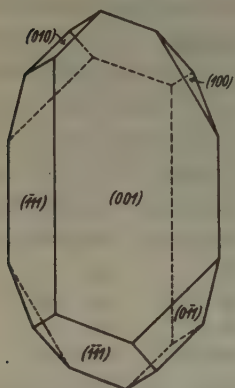


Fig. 3. Antimontriphenyl-Kristall.

3. Antimontriphenyl.

Beim Eindampfen einer Lösung von Antimontriphenyl in Petroläther bei Zimmertemperatur kristallisiert das Triphenyl in durchsichtigen, wasserhellen Kristallen von vorwiegend tafelförmiger Gestalt aus. Auch alle übrigen von Arzruni erwähnten Formen wurden gefunden. Unter Beibehaltung der von Arzruni gewählten Aufstellung der triklinen Kristalle ergab sich, daß die meisten der von mir erhaltenen tafelförmigen Kristalle nach $[110]$ gestreckt sind (Fig. 3). Die Vermessung einer Tafel auf dem zweikreisigen Goniometer hatte folgendes Ergebnis.

Tabelle IV. Kristallvermessung von Antimontriphenyl.

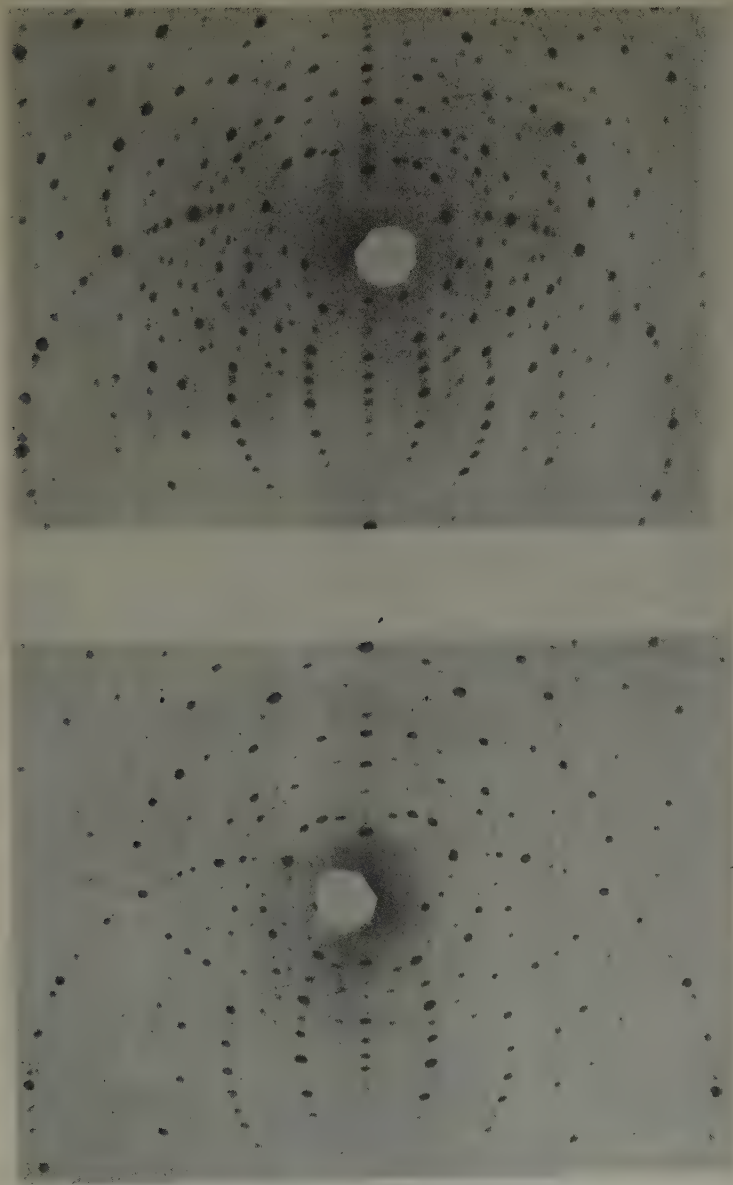
Indizes	Gemessen		Bemerkungen
	v	h	
(001)	polar	$20^\circ 0'$	st., sf.
(010)	$162^\circ 19'$	$117^\circ 39'$	s., sf.
(011)	$162^\circ 19'$	$65^\circ 2'$	s., sf.
(111)	$227^\circ 36'$	$85^\circ 18'$	s., usf.
(100)	$266^\circ 45'$	$121^\circ 27'$	s., usf.
(111)	$296^\circ 39'$	$83^\circ 18'$	st., sf.

Die Berechnung des Achsenverhältnisses und der Achsenwinkel auf Grund vorstehender Messung ergab gute Übereinstimmung mit den von Arzruni gefundenen Werten¹⁾.

Beim Antimontriphenyl liegt die Ebene der optischen Achsen parallel zur Tafelebene der Kristalle²⁾. n_y bildet mit der kristallographischen a -Achse einen Winkel von ca. 5° im negativen Drehsinn. Die Einbettungsmethode ergab für die Brechungsindizes $n_{Da} = 1,700 \pm 0,001$ und

1) Nur für den Flächenwinkel $(011):(100)$, den Arzruni mit $71^\circ 32'$ angibt, wurde das Supplement gefunden.

2) Arzrunis Angaben konnten somit nicht von mir bestätigt werden.



b) Prismatischer Kristall.

a) Tafeliger Kristall.

Fig. 4. Laue-Aufnahmen von Wismuttriphenyl nach (001).

$n_{D\gamma} = 1,829_{\pm 0,001}$. Als Einbettungsflüssigkeit wurde eine mit Antimontriphenyl gesättigte Lösung von Methylenjodid verwendet, der Phenyl-dijodarsin zugesetzt wurde.

III. Röntgenographische Untersuchungen.

1. Laue-Diagramme.

Von allen drei untersuchten Substanzen gelang es, gut orientierte Laue-Aufnahmen zu erhalten. Als Durchstrahlungsrichtung wählte ich beim Wismuttriphenyl die Richtung senkrecht (001). Es wurden von einem prismatischen und einem tafligen Kristall je eine Aufnahme hergestellt (Fig. 4a und 4b). Die beiden Aufnahmen bestätigen den kristallographischen Befund, daß es sich tatsächlich nur um zwei Kristalltrachten handelt und nicht um zwei verschiedene Modifikationen. Weiter zeigten diese Aufnahmen, daß die Lauegruppe C_{2h} vorliegt.

Beim Arsentriphenyl wurden als Durchstrahlrichtung die Normalen zu (100), (010) und (001) (Fig. 5) gewählt. Aus den Aufnahmen geht hervor, daß Arsentriphenyl zur Lauegruppe C_i gehört.

Vom Antimontriphenyl sind die Laue-Aufnahmen mit der Durchstrahlrichtung senkrecht (100), (001) und ($\bar{1}11$) (Fig. 6) hergestellt worden. Die Diagramme zeigen die Lauegruppe C_i an.

Die Laue-Diagramme und der kristallographische Befund zeigen keine direkte Isomorphie von Arsentriphenyl und Antimontriphenyl, im Gegensatz zu den Angaben von Groth (5).

2. Ermittlung der Translationsperioden, der Translations- und Raumgruppen.

a) Wismuttriphenyl.

Die Identitätsperioden in Richtung der Achsen wurden aus Schichtliniendiagrammen mit $Co-K$ -Strahlung ermittelt. Zur Kontrolle der Gitterkonstanten in Richtung der a - und b -Achse benutzte ich Schwenkdiagramme nach E. Schiebold mit $Cu-K$ -Strahlung. Es ergab sich Übereinstimmung mit den aus den Schichtliniendiagrammen gewonnenen Werten. Die Resultate sind:

$$a_0 = 26,74 \text{ \AA}; \quad b_0 = 5,78 \text{ \AA}; \quad c_0 = 20,44 \text{ \AA}.$$

Das röntgenographische Achsenverhältnis ergibt sich daraus zu:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 4,6262 : 1 : 3,5363.$$

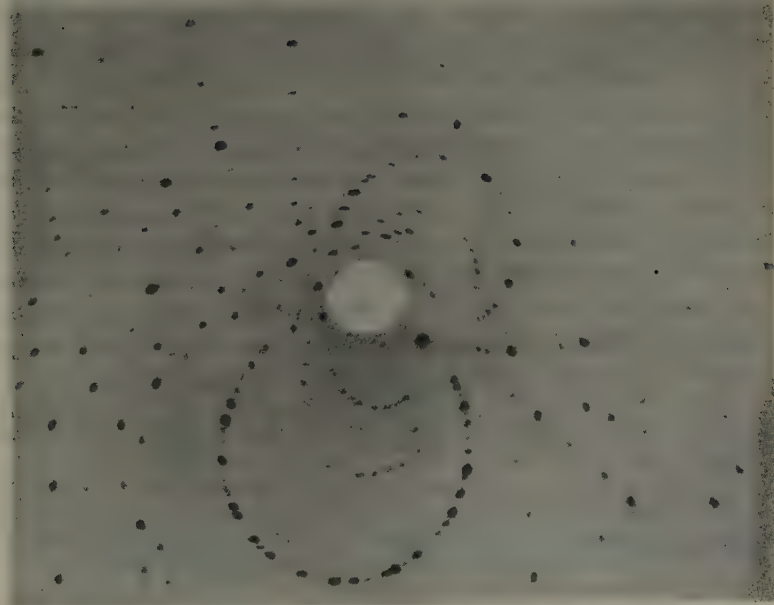


Fig. 5. Laue-Aufnahme von $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nach (001).

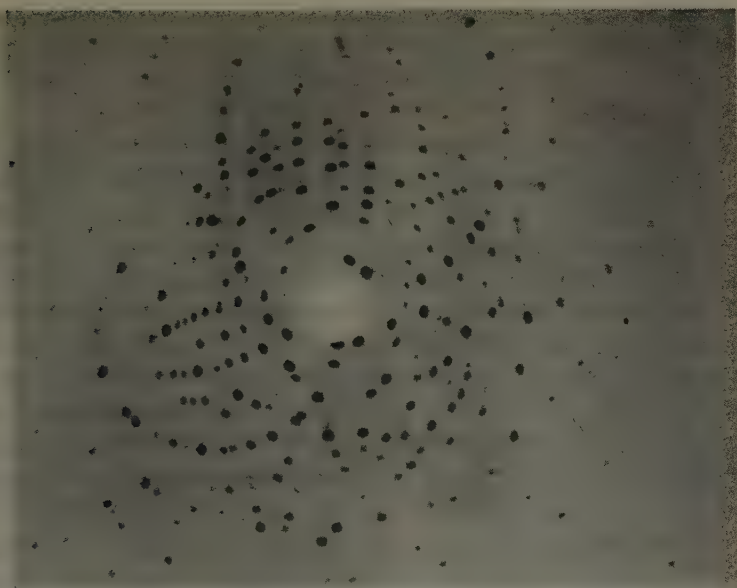


Fig. 6. Laue-Aufnahme von $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nach $(\bar{1}11)$.

Zwischen dem kristallographischen und dem röntgenographischen Achsenverhältnis besteht demnach die Beziehung

$$2a : b : 3c = a_0 : b_0 : c_0.$$

Für das Volumen des Elementarkörpers erhält man:

$$V_0 = a_0 \cdot b_0 \cdot c_0 \cdot \sin \beta = 2976,7 \text{ \AA}^3.$$

Die Dichte von Wismuttriphenyl wurde mit dem Pyknometer bestimmt. Als Auftriebsflüssigkeit verwendete ich Wasser, da Wismuttriphenyl in allen organischen Flüssigkeiten löslich ist. Die Wismuttriphenylkristalle werden jedoch von Wasser sehr schwer benetzt, so daß auf ihrer Oberfläche leicht Luftblasen hängenbleiben. Um dies zu verhindern, wurde dem Wasser eine Spur Leonil zugesetzt und vor dem Wiegen längere Zeit evakuiert. Ich erhielt für die Dichte gute Übereinstimmung mit dem von P. Pascal (4) angegebenen Wert $D^{15} = 1,952$. Aus diesem Wert, dem Molekulargewicht $M = 440,12$ und dem angegebenen Volumen des Elementarkörpers berechnet sich die Zahl der in der Elementarzelle enthaltenen Moleküle zu:

$$n = 8,002 \sim 8.$$

Um zu entscheiden, ob eine Zentrierung der Elementarzelle vorliegt, werden im allgemeinen die Translationsperioden in Richtung der Seiten- bzw. Raumdiagonalen mit Hilfe von Drehkristalldiagrammen bestimmt. Dieser Weg war im vorliegenden Fall nicht gangbar, da, wie schon früher bemerkt, die Form $\{111\}$ schlecht entwickelt ist und andere geeignete Formen fehlen. Es wurden daher gleich Röntgengoniometeraufnahmen hergestellt. Unter Verwendung von Kobalt-K-Strahlung sind die Äquatorschichtlinien bei Drehung des Kristalles um $[100]$, $[010]$ und $[001]$ aufgenommen worden. Mit b als Drehachse stellte ich ferner Pseudoäquatoraufnahmen der ersten und zweiten Schichtlinie her. Die Umzeichnung der Diagramme ins reziproke Gitter erfolgte nach E. Schiebold (14). In den Tabellen IX, X und XI ist die Indizierung unter Angabe der relativen Intensitäten für die Aufnahmen vom Äquator, der 1. und 2. Schichtlinie mit $[010]$ als Drehachse enthalten. Die folgende Tabelle zeigt die Zusammenstellung der Indizes der Reflexe sämtlicher Aufnahmen.

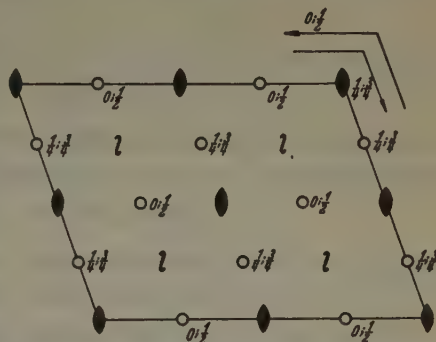
Tabelle V. Reflektierende Netzebenen des Wismuttriphenyls.

Dreh- achse	Schicht- linie	Indizes der vorhandenen Reflexe			
$[100]$	Äquator	$\{0kl\}$ mit $k+l$ gerade;	$\{00l\}$ mit l gerade;	$\{0k0\}$ mit k ger.	
$[010]$	„	$\{h0l\}$ „ h u. l „ ;	$\{h00\}$ „ h „ ;	$\{00l\}$ „ l „	
$[010]$	1. Schichtl.	$\{h1l\}$ „ $h+1+l$ „ ;	$\{01l\}$ „ l unger.;	$\{h10\}$ „ h ung.	
$[010]$	2. „	$\{h2l\}$ „ $h+2+l$ „ ;	$\{02l\}$ „ l gerade;	$\{h20\}$ „ h ger.	
$[001]$	Äquator	$\{hk0\}$ „ $h+k$ „ ;	$\{h00\}$ „ h „	$\{0k0\}$ „ k „	

Diese Flächenstatistik ergibt das integrale Auslöschungsgesetz: Reflexe mit $h + k + l$ ungerade sind ausgelöscht. Es liegt demnach eine innenzentrierte Zelle vor. Weiter kann man an Hand vorstehender Tabelle feststellen: es gilt das zonale Auslöschungsgesetz $\{h\ 0\ l\}$ nur mit h gerade und l gerade vorhanden und das serielle Auslöschungsgesetz $\{0\ k\ 0\}$ nur mit k gerade vorhanden. Diese Gesetzmäßigkeiten sind charakteristisch für die Raumsysteme C_{2h}^6 und C_s^4 . C_s^4 scheidet indessen aus, da nach Obigem nur zu der monoklinprismatischen Kristallklasse gehörige Raumgruppen in Frage kommen. In den Internationalen

Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen (13) ist die Lage der Symmetrieelemente der Raumgruppe C_{2h}^6 für Basiszentrierung angegeben. Ich behalte aus Zweckmäßigkeitsgründen bei den weiteren Untersuchungen die Innenzentrierung bei. In Fig. 7 ist die Lage der Symmetrieelemente für diesen Fall wiedergegeben. Die allgemeine Punktlage in C_{2h}^6 ist eine achtzählige, ihre Koordinaten sind:

Fig. 7. Symmetriegerüst des Raumsystems C_{2h}^6 in der Projektion auf (010) für die innenzentrierte Zelle.



$$x_i, y_i, z_i = \begin{cases} x, y, z; & \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \\ x, y, \bar{z}; & \frac{1}{2} + x, \bar{y}, z; & x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; & \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \bar{z}; \\ x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z. \end{cases}$$

Setzt man diese Werte in die allgemeine Form des Strukturfaktors ein

$$S_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i (h x_i + k y_i + l z_i)},$$

so ergibt sich nach einigen Umformungen und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Kristall ein Symmetriezentrum besitzt, für

$$(1) h_{\text{gerade}} : S_{hkl} = 4 \cos 2\pi k y [1 + \cos \pi (k + l)] \cos 2\pi (h x + l z),$$

$$(2) h_{\text{ungerade}} : S_{hkl} = -4 \sin 2\pi k y [1 - \cos \pi (k + l)] \cos 2\pi (h x + l z),$$

woraus die Auslöschungsgesetze folgen: $\{hkl\}$ nur mit $h + k + l$ gerade vorhanden, $\{h\ 0\ l\}$ nur mit h und l gerade vorhanden und $\{0\ k\ 0\}$ nur mit k gerade vorhanden.

b) Arsentriphenyl.

Die Kantenlängen des Elementarkörpers berechnete ich aus Schichtliniendiagrammen, die mit Kupfer-K- und Kobalt-K-Strahlung hergestellt wurden. Es ergab sich:

$$a_0 = 19,43 \text{ \AA}; \quad b_0 = 17,72 \text{ \AA}; \quad c_0 = 11,14 \text{ \AA}.$$

Damit wird das röntgenographische Achsenverhältnis:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 1,0965 : 1 : 0,6287.$$

Zwischen dem kristallographischen und röntgenographischen Achsenverhältnis besteht demnach die Gleichung:

$$a : b : \frac{1}{2}c = a_0 : b_0 : c_0.$$

Das Volumen des Elementarkörpers ist:

$$V_0 = a_0 \cdot b_0 \cdot c_0 \cdot \sin \Delta^1) = 2947,3 \text{ \AA}^3.$$

Die Dichte wurde durch zwei Messungen nach dem gleichen Verfahren, wie beim Wismuttriphenyl beschrieben, bestimmt. Die Messung ergab den Wert 1,31, der aus der Literatur (9) bekannt ist. Für den Inhalt der Elementarzelle folgt hieraus und aus dem Molekulargewicht $M = 306,08$

$$n = 7,65 \sim 8 \text{ Moleküle}.$$

Die aus den röntgenographischen Daten errechnete Dichte liegt höher, als die mit dem Pyknometer bestimmte. Ihr Wert ist:

$$D^{18} = 1,371.$$

Auch hier ist wie beim Wismuttriphenyl zu verfahren und die Translationsgruppe mit Hilfe der Flächenstatistik zu bestimmen, die Röntgengoniometeraufnahmen lieferten. Zur Verfügung standen Röntgengoniometeraufnahmen des Äquators der drei Achsen und eine Pseudoäquatoraufnahme der ersten Schichtlinie mit $[001]$ als Drehachse. Die Flächenstatistik ist in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle VI. Reflektierende Netzebenen des Arsentriphenyls.

Drehachse	Schichtlinie	Indizes der vorhandenen Reflexe					
[100]	Äquator	{0kl} alle Ordnungen; {0k0} und {00l} alle Ordnungen					
[010]	"	{h0l}	"	"	{h00}	"	{00l} " "
[001]	"	{hk0}	"	"	{h00}	"	{0k0} " "
[001]	1. Schichtl.	{hk1}	"	"	{h01}	"	{0k1} " "

Es liegen demnach keine allgemeinen Auslöschungen vor. Die von mir gewählte Zelle ist primitiv, Raumgruppe C_4^1 .

1) $\sin^2 \Delta = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma$.

c) Antimontriphenyl.

Für die Gitterkonstanten in Richtung der kristallographischen Achsen ergeben Drehkristallaufnahmen mit Kobalt-K-Strahlung:

$$a_0 = 15,22 \text{ \AA}; \quad b_0 = 21,87 \text{ \AA}; \quad c_0 = 19,43 \text{ \AA}.$$

Folglich ist das röntgenographische Achsenverhältnis

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,6959 : 1 : 0,8884.$$

Es stimmt mit dem kristallographischen Achsenverhältnis gut überein. Das Volumen der Elementarzelle ist:

$$V_0 = a_0 \cdot b_0 \cdot c_0 \cdot \sin \Delta = 6029,6 \text{ \AA}^3.$$

Hieraus und aus der Dichte sowie dem Molekulargewicht $M = 352,92$ folgt für die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle $n = 15,53 \sim 16$.

Für die Dichte wurde der Literaturwert benutzt, da eigene pyknometrische Messungen zum gleichen Resultat führten. Die aus den röntgenographischen Daten errechnete Dichte liegt auch höher, als die auf dem üblichen Weg bestimmte. Sie ist $D^{18} = 1,545$.

Beim Antimontriphenyl war es möglich, Drehdiagramme mit [101] und [110] als Drehachse herzustellen. Die Identitätsperioden in diesen Richtungen sind:

$$T_{[101]} = 10,91 \text{ \AA}; \quad T_{[110]} = 14,84 \text{ \AA}.$$

Aus den Gitterkonstanten a_0 , b_0 , c_0 und den auf kristallographischem Weg bestimmten Achsenwinkeln errechnet sich die Größe der Flächendiagonalen $T''_{[101]}$ und $T''_{[110]}$ zu:

$$T''_{[101]} = 21,68 \text{ \AA}; \quad T''_{[110]} = 29,62 \text{ \AA};$$

d. h. die Elementarzelle des Antimontriphenyls ist allseitig flächenzentriert, Raumgruppe C_i^1 . Diese Feststellung läßt sich durch die Flächenstatistik bestätigen, die an Hand von Röntgengoniometeraufnahmen aufgestellt wurde. Sie ist in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle VII.

Reflektierende Netzebenen des Antimontriphenyls.

Dreh- achse	Schicht- linie	Indizes der vorhandenen Reflexe
[100]	Äquator	{0kl} mit k u. l gerade; {0k0} mit k gerade; {00l} mit l gerade
[010]	"	{h0l} " h u. l " ; {h00} " h " ; {00l} " l "
[001]	"	{hk0} " h u. k " ; {h00} " h " ; {0k0} " k "
[110]	"	{hkl} " $h + k$ u. $k + l$ gerade; {00l} mit l gerade.

Tabelle VIII.

Dimensionen und Inhalt der Elementarzellen sowie Brechungsindizes von Arsen-, Antimon- und Wismuttriphenyl.

	As(C ₆ H ₅) ₃	Sb(C ₆ H ₅) ₃	Bi(C ₆ H ₅) ₃
Gitterkonstanten	$a_0 = 19,43 \text{ \AA}$ $b_0 = 17,72 \text{ \AA}$ $c_0 = 11,14 \text{ \AA}$	$a_0 = 15,22 \text{ \AA}$ $b_0 = 21,87 \text{ \AA}$ $c_0 = 19,43 \text{ \AA}$	$a_0 = 26,74 \text{ \AA}$ $b_0 = 5,78 \text{ \AA}$ $c_0 = 20,44 \text{ \AA}$
Achsenwinkel	$\alpha = 80^\circ 9'$ $\beta = 128^\circ 28,5'$ $\gamma = 99^\circ 58'$	$\alpha = 100^\circ 38'$ $\beta = 103^\circ 37'$ $\gamma = 75^\circ 25'$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109^\circ 34'$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$2947,3 \text{ \AA}^3$	$2 \cdot 3014,8 \text{ \AA}^3$	$2976,7 \text{ \AA}^3$
Zahl der Moleküle in der Elementarzelle	8	2 · 8	8
Brechungsindizes	$n_{D\alpha'} = 1,661 \pm 0,001$ $n_{D\gamma'} = 1,755 \pm 0,001$	$n_{D\alpha} = 1,700 \pm 0,001$ $n_{D\gamma} = 1,829 \pm 0,001$	$n_{D\alpha} = 1,753 \pm 0,001$ $n_{D\gamma} < 1,85$

3. Bestimmung der Struktur des Wismuttriphenyls.

a) Ermittlung der Parameter der Wismutatome.

Zunächst sind die Punktlagen zu bestimmen, die die acht Wismutatome einnehmen. Die in der Raumgruppe C_{2h}^6 verfügbaren Punktlagen sind: 1. eine achtzählige allgemeine Lage mit drei Freiheitsgraden, 2. eine vierzählige Lage auf den zweizähligen Drehungsachsen mit einem Freiheitsgrad, 3. vier vierzählige Lagen in den Symmetriezentren mit keinem Freiheitsgrad. Sämtliche vierzählige Lagen scheiden aus. An das Wismutatome sind nämlich drei Benzolringe gebunden. Diese Tatsache schließt die Lage in den Symmetriezentren aus. Auf den zweizähligen Achsen haben die ebenen Moleküle (Dipolmoment = 0) keinen Platz, wenn man den Radius des Benzolringes zu $1,46 \text{ \AA}$ (15) und den Radius des Wismutatoms größer als 1 \AA annimmt, weil die Translationsperiode in Richtung b zu klein ist. Es kommt also für das Wismut nur eine achtzählige Lage in Frage.

Über die Größe des Parameters y gibt eine Betrachtung der ersten und zweiten Schichtlinie der Röntgengoniometeraufnahmen (mit b als Drehachse) Aufschluß.

Die Reflexe $\{h\ 1\ l\}$ kann man in zwei Gruppen einteilen: 1. Gruppe: h ungerade und l gerade, 2. Gruppe: h gerade und l ungerade. Die Reflexe der ersten Gruppe (im ganzen 15 beobachtet) sind alle sehr schwach gegenüber denjenigen 160 der zweiten Gruppe auf dem Film. Die Reflexe

{ $h\ 2\ l$) kann man ebenso einteilen. 1. Gruppe: h und l ungerade, 2. Gruppe: h und l gerade. Die Reflexe der ersten Gruppe sind wieder alle schwach. Ihre Anzahl beträgt 19 gegenüber 129 der 2. Gruppe. Da die Reflexe beider ersten Gruppen alle schwach und die meisten ausgelöscht sind, ist anzunehmen, daß sie nur von den Kohlenstoffatomen herrühren, denn das Streuvermögen des Wismuts zum Kohlenstoff verhält sich wie 83:6. Es ergibt sich also: für h ungerade ist das S_{hkl} vom Wismut gleich oder nahezu gleich Null. Aus der Form des Strukturfaktors (vgl. S. 319 (1) und (2)) folgt, daß er für h ungerade, außer für $k+l$ gerade, gleich 0 wird für $y=0$ und daß er für h gerade den größten Wert annimmt für $y=0$, wie es mit den von mir getroffenen Feststellungen

vereinbar ist. Die Wismutatome liegen also in den Gleitspiegelebenen, die durch $y=0$ und $y=\frac{1}{2}$ gehen. Bei der Bestimmung der Parameter x und z ist ebenfalls die Tatsache von Belang, daß der größte Teil der Intensität der Reflexe vom Wismutatome herrührt. Der z -Parameter läßt sich aus dem Verlauf der Strukturamplituden von (006), (008), (0.0.12) und

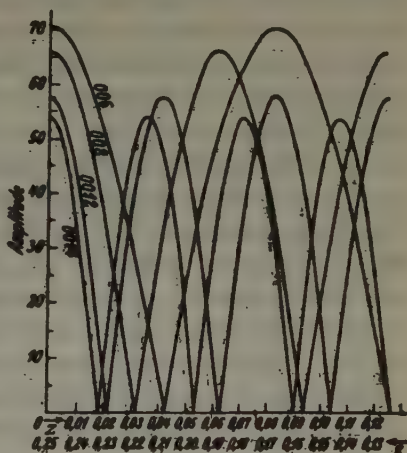


Fig. 8. Absoluter Wert der theoretischen Strukturamplituden für die Interferenzen (006), (008), (0.0.12) und (0.0.14).

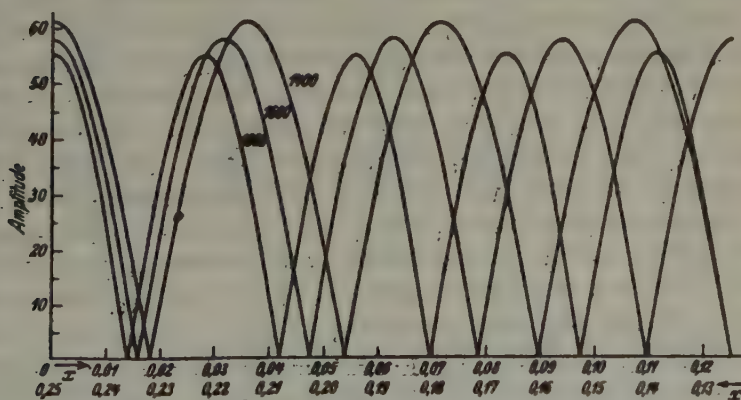


Fig. 9. Absoluter Wert der theoretischen Strukturamplituden für die Interferenzen (14.0.0), (16.0.0) und (18.0.0).

(0.0.14) ermitteln. Über deren Intensität ist nach dem experimentellen Befund zu sagen: (006) und (0.0.12) sind sehr stark und $J_{(006)} > J_{(0.0.12)}$, (008) und (0.0.14) sind von mittlerer Intensität, und es ist $J_{(008)} \sim J_{(0.0.14)}$. Dieses relative Verhältnis gilt auch für die $|S|$ -Werte. In Fig. 8 ist der absolute Wert der Strukturamplituden aufgetragen für $z = 0$ bis $z = 0,25$. (Größere Werte zu betrachten ist nicht nötig, wie sich aus der Lage der Symmetrieelemente ergibt.) Aus diesen Kurven kann man ersehen, daß für z nur die Werte 0,083 und 0,167 zutreffen können. Welcher von beiden der richtige ist, wurde nach Bestimmung des x -Parameters entschieden. Zu seiner Festlegung benutzte ich die Reflexe (14.0.0), (16.0.0) und (18.0.0). Für deren beobachtete Intensität gilt: $J_{(14.0.0)} \sim J_{(18.0.0)} > J_{(16.0.0)}$. Der Verlauf der Strukturamplituden ist in Fig. 9 wiedergegeben. Man entnimmt ihr für x die Werte 0,115 und 0,135. Zur Feststellung, welches von den vier möglichen Wertepaaren x, z das richtige ist, wurden eine Anzahl von Reflexen extremer Intensität betrachtet. Es zeigte sich, daß nur das Wertepaar $x = 0,135$ und $z = 0,167$ die Größenordnung der Intensitäten richtig wiedergibt.

b) Patterson-Analyse.

Um unabhängig von irgendwelchen Hilfsvorstellungen die Richtigkeit der Parameter des Wismut zu bestätigen, wie diese im vorhergehenden Abschnitt bestimmt wurden, führte ich eine Patterson-Analyse (17) durch in der Projektion auf (010). Die relativen F^2 -Werte, die für die Berechnung benötigt werden, wurden auf folgendem Wege gewonnen. Gleichzeitig mit der Röntgengoniometeraufnahme erfolgte an einem zweiten Fenster der Röhre die Belichtung von Schwärzungskeilen mit einem Sensitometer. Die Sensitometerscheibe war so gebaut, daß die belichteten Keile 10 Felder zeigen mit den relativen Intensitäten 1—10. Um die Schwärzungskurve in Abhängigkeit von den relativen Intensitäten genauer zu erhalten, wurden drei Keile hergestellt, deren Belichtungszeiten sich wie 1:2:3 verhielten. Der Betrieb der Röntgenröhre erfolgte mit pulsierendem Gleichstrom. In diesem Fall tritt leicht der stroboskopische Effekt auf. Um dies zu vermeiden, wurde durch Zwischenschalten eines Widerstandes dafür gesorgt, daß die Tourenzahl der Scheibe während der Aufnahme zwischen 400 und 600 Umdrehungen pro Minute variierte. Der für die Keile verwendete Film war von demselben Bogen, wie der für die Goniometeraufnahmen benutzte. Die Entwicklung der Keile und Goniometeraufnahmen erfolgte gleichzeitig in derselben Schale. Diese Maßnahmen dienten dazu, Gradationsunterschiede zu vermeiden, die durch Unterschiede in der Emulsion und der Entwicklung bedingt sein können. Zur

Messung der Schwärzungen fand das Spektrallinienphotometer von Zeiß Verwendung. Die auf die beschriebene Weise hergestellten Schwärzungskeile konnten nicht zu einem direkten Vergleich mit den Schwärzungen der Reflexe der Goniometeraufnahmen herangezogen werden, weil die Sprünge in der Schwärzung der einzelnen Felder zu groß sind. Die Keile wurden lediglich zur Festlegung der Schwärzungskurve in Abhängigkeit von der relativen Intensität verwendet. Zur Bestimmung der Schwärzung der Interferenzflecke benutzte ich einen Keil, der 39 Stufen im Schwärzungsbereich $s = 0$ bis 1,5 hatte. Die zu den so bestimmten Schwärzungen gehörigen relativen Intensitätswerte wurden dann der Schwärzungskurve unter der Voraussetzung entnommen, daß die Schwärzung des Reflexes im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve liegt. Für die stärker geschwärzten Reflexe wurden unter Benutzung der Tatsache, daß für Kobalt zwischen der K_α - und K_β -Strahlung das Intensitätsverhältnis 8:1 besteht, die relativen Intensitäten bestimmt. In Tabelle IX sind diese J wiedergegeben, ebenso die F^2 -Werte, die durch Division der relativen Intensitäten mit $\frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$ erhalten wurden.

Tabelle IX. Berechnung der relativen F_{hkl}^2 - und F_{hkl} -Werte für die Patterson- und Fourier-Analyse aus den beobachteten Intensitäten.

Äquatorinterferenzen.

Indizes	Sinus d. Glanz.	J =beobacht. rel. Intens.	$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$	$\frac{J}{A} = \text{prop. } F^2$	$18 \sqrt{\frac{J}{A}} = \text{prop. } F$
0 0 2	0,093	440	11,0	40	— 111,1 (— 30) ¹⁾
0 0 4	0,186	500	5,09	98,3	— 178,5
0 0 6	0,277	950	3,23	294,0	+ 308,5
0 0 8	0,371	115	2,21	52,1	— 130,0
0.0.10	0,463	140	1,62	86,4	— 167,2
0.0.12	0,555	280	1,24	225,8	+ 270,5
0.0.14	0,648	50	1,04	48,1	— 124,9
0.0.16	0,741	28	1,02	27,5	— 94,3
0.0.18	0,834	95	1,26	75,4	+ 156,2
2 0 0	0,071	140	13,99	10	— 56,9 (— 20)
2 0 2	0,133	1200	7,34	163,4	— 230,0 (— 130)

1) Die in Klammer hinzugefügten Werte fanden bei der Fourier-Analyse Verwendung. Sie wurden durch Schätzung gewonnen, weil die zugehörigen Interferenzflecke auf der dieser Tabelle zugrunde liegenden Röntgengoniometeraufnahme z. T. nur als α -Reflexe vorhanden waren. Die danebenstehenden Werte lieferten später hergestellte Schwenkaufnahmen.

Fortsetzung Tabelle IX.

Indizes	Sinus d. Glanzw.	J =beobacht. rel. Intens.	$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$	$\frac{J}{A} = \text{prop. } F^2$	$18 \sqrt{\frac{J}{A}} = \text{prop. } F$
2 0 4	0,220	80	4,24	18,9	+ 78,3
2 0 6	0,308	4	2,82	1,4	— 21,2
2 0 8	0,401	350	1,99	175,9	— 238,7
2.0.10	0,491	300	1,49	201,3	+ 255,4
2.0.12	0,583	6	1,16	5,2	— 41,0
2.0.14	0,673	70	1,01	69,3	— 149,9
2.0.16	0,768	70	1,04	67,3	+ 147,6
2.0.18	0,858	1	1,39	0,7	— 15,1
4 0 0	0,142	1200	6,84	175,4	— 238,3 (— 169)
4 0 2	0,193	70	4,90	14,3	+ 68,0
4 0 4	0,267	30	3,37	8,9	+ 53,6
4 0 6	0,350	160	2,39	67,0	— 147,2
4 0 8	0,438	140	1,75	80,0	+ 161,1
4.0.10	0,528	15	1,33	11,3	+ 60,5
4.0.12	0,618	200	1,09	183,4	— 243,7
4.0.14	0,708	50	1,00	50,0	+ 127,3
4.0.16	0,798	30	1,12	26,8	+ 93,2
4.0.18	0,890	110	1,64	67,1	— 147,4
6 0 0	0,213	350	4,40	79,5	+ 160,6
6 0 2	0,260	180	3,50	51,4	+ 129,1
6 0 4	0,325	250	2,64	94,7	— 175,1
6 0 6	0,403	0	1,97	0	0
6 0 8	0,483	65	1,52	42,8	+ 117,7
6.0.10	0,570	140	1,20	116,7	— 194,4
6.0.12	0,658	9	1,02	8,8	+ 53,5
6.0.14	0,748	50	1,02	49,0	+ 126,0
6.0.16	0,838	90	1,28	70,3	— 150,8
8 0 0	0,283	115	3,14	36,6	+ 108,9
8 0 2	0,327	200	2,62	76,3	— 157,3
8 0 4	0,389	0	2,07	0	0
8 0 6	0,457	150	1,65	90,9	+ 171,7
8 0 8	0,538	70	1,30	53,8	— 132,1
8.0.10	0,613	4	1,10	3,6	— 34,2
8.0.12	0,704	60	1,0	60	+ 139,5
8.0.14	0,792	65	1,10	59,1	— 138,2
8.0.16	0,878	4	1,53	2,6	+ 29,0
10.0.0	0,354	115	2,36	48,7	— 125,6
10.0.2	0,398	25	2,00	12,5	— 63,7
10.0.4	0,453	180	1,67	107,8	+ 186,8
10.0.6	0,518	35	1,37	25,5	— 90,9
10.0.8	0,593	6	1,14	5,3	— 41,4
10.0.10	0,671	80	1,01	79,2	+ 160,2
10.0.12	0,746	38	1,02	37,3	— 110,0
10.0.14	0,836	25	1,26	19,8	— 80,1

Fortsetzung Tabelle IX.

Indizes	Sinus d. Glanzw.	J =beobacht. rel. Intens.	$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$	$\frac{J}{A} = \text{prop. } F^2$	$18 \sqrt{\frac{J}{A}} = \text{prop. } F$
12.0.0	0,425	125	1,83	68,3	— 148,7
12.0.2	0,464	160	1,62	98,8	+ 178,9
12.0.4	0,523	2	1,35	1,5	— 22,0
12.0.6	0,581	45	1,17	38,5	— 111,8
12.0.8	0,656	40	1,02	39,2	+ 112,7
12.0.10	0,724	0	1,01	0	0
12.0.12	0,805	40	1,14	35,1	— 106,7
12.0.14	0,881	70	1,56	44,9	+ 120,6
14.0.0	0,496	80	1,46	54,9	+ 133,4
14.0.2	0,533	3	1,31	2,3	+ 27,4
14.0.4	0,584	75	1,16	64,7	— 144,7
14.0.6	0,648	40	1,04	38,5	+ 111,8
14.0.8	0,716	0	1,00	0	0
14.0.10	0,785	50	1,08	46,2	— 122,4
14.0.12	0,856	55	1,38	39,9	+ 113,8
16.0.0	0,567	25	1,20	20,8	+ 82,1
16.0.2	0,604	70	1,12	62,5	— 142,4
16.0.4	0,653	7	1,03	6,8	+ 47,0
16.0.6	0,711	6	1,00	6,0	+ 44,1
16.0.8	0,783	40	1,08	37,0	— 109,4
16.0.10	0,847	4	1,33	3,0	+ 31,1
18.0.0	0,638	75	1,05	71,4	— 152,1
18.0.2	0,675	0	1,01	0	0
18.0.4	0,723	25	1,01	24,7	+ 89,5
18.0.6	0,774	20	1,06	18,9	— 78,3
18.0.8	0,844	0	1,30	0	0
18.0.10	0,911	25	1,89	13,2	+ 65,3
20.0.0	0,708	5	1,03	4,9	— 39,8
20.0.2	0,745	48	1,02	47,1	+ 123,5
20.0.4	0,793	22	1,10	20,0	— 80,5
20.0.6	0,844	0	1,30	0	0
20.0.8	0,908	40	1,84	21,7	+ 83,9
22.0.0	0,779	50	1,06	47,2	+ 123,7
22.0.2	0,815	0	1,18	0	0
22.0.4	0,862	15	1,42	10,6	— 58,7
22.0.6	0,913	30	1,92	15,6	+ 71,1
24.0.0	0,850	0	1,34	0	0
24.0.2	0,885	30	1,59	18,9	— 78,3
26.0.0	0,921	30	2,05	14,6	— 68,8
2 0 $\bar{2}$	0,095	420	10,5	40	+ 111,1 (+ 150)
2 0 $\bar{4}$	0,176	180	5,4	33,3	— 103,9
2 0 $\bar{6}$	0,263	25	3,44	7,3	— 48,6
2 0 $\bar{8}$	0,353	350	2,36	148,3	+ 219,2
2.0. $\bar{10}$	0,443	300	1,72	174,4	— 237,8

Fortsetzung Tabelle IX.

Indizes	Sinus d. Glanz w.	J =beobacht. rel. Intens.	$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$	$\frac{J}{A} = \text{prop. } F^2$	$18 \sqrt{\frac{J}{A}} = \text{prop. } F$
2.0.12	0,536	9	1,30	6,9	— 47,3
2.0.14	0,628	160	1,07	149,5	+ 220,1
2.0.16	0,720	28	1,00	28,0	— 95,2
2.0.18	0,813	15	1,17	12,8	— 64,4
2.0.20	0,905	92	1,81	50,8	+ 128,2
4 0 2	0,142	30	6,84	4,38	+ 37,6
4 0 4	0,192	70	4,93	14,2	+ 67,9
4 0 6	0,266	200	3,40	58,9	— 138,2
4 0 8	0,350	2	2,39	0,8	+ 5,2
4.0.10	0,437	110	1,75	62,9	+ 142,7
4.0.12	0,526	230	1,34	171,8	— 236,0
4.0.14	0,615	4	1,09	3,7	+ 34,6
4.0.16	0,708	50	1,00	50	+ 127,3
4.0.18	0,798	50	1,12	44,6	— 120,2
4.0.20	0,888	2	1,62	1,2	+ 19,8
6 0 2	0,202	950	4,66	203,8	— 257
6 0 4	0,231	140	4,01	34,9	+ 106,4
6 0 6	0,289	50	3,05	16,4	+ 72,9
6 0 8	0,361	150	2,29	65,5	+ 145,6
6.0.10	0,440	40	1,74	23,0	+ 86,4
6.0.12	0,525	32	1,34	23,9	+ 88,0
6.0.14	0,612	160	1,10	145,5	— 217,1
6.0.16	0,700	50	1,00	50,0	+ 127,3
6.0.18	0,788	6	1,08	5,6	+ 42,7
6.0.20	0,878	92	1,53	60,1	— 139,5
8 0 2	0,266	4	3,39	1,2	— 19,8
8 0 4	0,283	350	3,14	111,5	— 190,1
8 0 6	0,323	200	2,66	75,2	+ 156,1
8 0 8	0,384	1	2,11	0,47	— 4,0
8.0.10	0,456	92	1,66	55,4	— 133,9
8.0.12	0,533	65	1,31	49,6	+ 126,7
8.0.14	0,615	4	1,09	3,7	— 34,6
8.0.16	0,700	65	1,00	65	— 145,1
8.0.18	0,785	25	1,08	23,2	+ 86,8
8.0.20	0,873	0	1,49	0	0
10.0.2	0,335	400	2,53	158,1	+ 226,3
10.0.4	0,338	40	2,5	16,0	— 72,0
10.0.6	0,370	200	2,22	90,1	— 170,8
10.0.8	0,419	150	1,87	80,2	+ 161,3
10.0.10	0,480	4	1,54	2,6	— 29,0
10.0.12	0,550	40	1,25	32,0	— 101,9
10.0.14	0,626	55	1,07	51,4	+ 129,1
10.0.16	0,707	2	1,00	2	— 25,6
10.0.18	0,788	25	1,08	23,2	— 86,8

Fortsetzung Tabelle IX.

Indizes	Sinus d. Glanz.	J =beobacht. rel. Intens.	$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$	J $A = \text{prop. } F^2$	$18 \sqrt{\frac{J}{A}} = \text{prop. } F$
10.0.20	0,873	48	1,49	32,2	+ 102,1
12.0.2	0,403	5	1,97	2,6	— 29,0
12.0.4	0,402	300	1,98	151,5	+ 221,6
12.0.6	0,423	120	1,84	65,2	— 145,4
12.0.8	0,461	6	1,63	3,8	— 35,1
12.0.10	0,513	92	1,39	66,2	+ 146,5
12.0.12	0,577	35	1,18	29,7	— 98,1
12.0.14	0,645	4	1,04	3,8	+ 35,1
12.0.16	0,720	65	1,00	65	+ 145,1
12.0.18	0,798	25	1,12	22,3	— 85,0
12.0.20	0,881	9	1,56	5,8	— 43,4
14.0.2	0,471	120	1,58	76,0	— 157,0
14.0.4	0,468	5	1,60	3,1	+ 31,7
14.0.6	0,481	90	1,53	58,8	+ 138,1
14.0.8	0,510	92	1,40	65,7	— 146,0
14.0.10	0,554	4	1,24	3,2	+ 32,2
14.0.12	0,608	40	1,11	36,0	+ 108,0
14.0.14	0,672	30	1,02	29,4	— 97,6
14.0.16	0,742	0	1,02	0	0
14.0.18	0,814	48	1,18	40,7	+ 114,8
14.0.20	0,893	29	1,67	17,3	— 74,9
16.0.2	0,543	47	1,28	36,7	+ 109,1
16.0.4	0,533	105	1,31	80,2	— 161,3
16.0.6	0,543	4	1,27	3,1	+ 31,7
16.0.8	0,564	50	1,22	41,0	+ 115,2
16.0.10	0,598	56	1,13	49,6	— 126,7
16.0.12	0,648	6	1,04	5,8	+ 43,4
16.0.14	0,704	14	1,00	14,0	+ 67,3
16.0.16	0,768	35	1,04	33,6	— 104,4
16.0.18	0,837	6	1,27	4,7	+ 39,1
18.0.2	0,611	52	1,10	47,3	+ 123,8
18.0.4	0,600	3	1,12	2,7	+ 29,5
18.0.6	0,606	70	1,11	63,0	— 142,9
18.0.8	0,619	45	1,09	41,3	+ 115,7
18.0.10	0,652	0	1,03	0	0
18.0.12	0,691	35	1,00	35,0	— 106,6
18.0.14	0,742	14	1,02	13,7	+ 66,6
18.0.16	0,800	0	1,12	0	0
18.0.18	0,864	30	1,43	20,8	— 82,1
20.0.2	0,683	52	1,01	51,5	— 129,2
20.0.4	0,670	55	1,02	53,9	+ 132,1
20.0.6	0,668	3	1,02	2,9	— 30,6
20.0.8	0,681	40	1,01	39,6	— 113,2
20.0.10	0,706	48	1,00	48,0	+ 124,7

Fortsetzung Tabelle IX.

Indizes	Sinus d. Glanz.	J=beobacht. rel. Intens.	$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$	$\frac{J}{A} = \text{prop. } F^2$	$18 \sqrt{\frac{J}{A}} = \text{prop. } F$
20.0. $\overline{12}$	0,741	0	1,02	0	0
20.0. $\overline{14}$	0,784	14	1,08	13	— 65,0
20.0. $\overline{16}$	0,837	25	1,27	19,7	+ 79,9
22.0. $\overline{2}$	0,754	4	1,03	3,9	— 31,7
22.0. $\overline{4}$	0,784	5	1,02	4,9	— 39,8
22.0. $\overline{6}$	0,785	45	1,02	44,1	+ 119,5
22.0. $\overline{8}$	0,743	9	1,02	8,8	— 53,5
22.0. $\overline{10}$	0,762	6	1,04	5,8	— 43,4
22.0. $\overline{12}$	0,793	35	1,10	31,8	+ 101,5
22.0. $\overline{14}$	0,832	4	1,25	3,2	— 32,2
22.0. $\overline{16}$	0,878	9	1,53	5,9	— 43,7
24.0. $\overline{2}$	0,821	35	1,20	29,2	+ 97,2
24.0. $\overline{4}$	0,806	35	1,15	30,4	— 99,2
24.0. $\overline{6}$	0,803	0	1,13	0	0
24.0. $\overline{8}$	0,805	30	1,14	26,3	+ 92,3
24.0. $\overline{10}$	0,822	30	1,21	24,8	— 89,6
24.0. $\overline{12}$	0,848	0	1,32	0	0
24.0. $\overline{14}$	0,879	15	1,54	9,7	+ 56,0
26.0. $\overline{4}$	0,875	30	1,51	19,9	+ 80,3
26.0. $\overline{6}$	0,868	38	1,46	26,0	— 91,8
26.0. $\overline{8}$	0,869	3	1,47	2,0	+ 25,6
26.0. $\overline{10}$	0,883	15	1,57	9,6	+ 55,8
26.0. $\overline{12}$	0,903	35	1,78	19,7	— 79,9

Tabelle X. Indizierung einer Röntgengoniometeraufnahme von Wismuttriphenyl (1. Schichtlinie, Drehachse [010]).

Nr.	hkl	Glanz- winkel	Inten- sität	Nr.	hkl	Glanz- winkel	Inten- sität
1	0 1 3	8° 12'	s. st.	15	2.1.11	33° 30'	st.
2	0 1 5	13° 48'	m.	16	2.1.13	40° 12'	m.
3	0 1 7	19° 18'	st.	17	2.1.17	56° 24'	s.
4	0 1 9	25° 24'	s. st.	18	3 1 4	14° 30'	s. s.
5	0.1.11	31° 42'	s.	19	3 1 6	19° 54'	s. s.
6	0.1.13	38° 24'	m.	20	3 1 8	25° 24'	s. s.
7	0.1.15	45° 30'	st.	21	4 1 1	9° 24'	s.
8	0.1.17	53° 36'	s.	22	4 1 3	13° 36'	st.
9	0.1.19	63° 48'	s.	23	4 1 5	18° 42'	m.
10	1 1 4	11° 48'	s.	24	4 1 7	23° 48'	s. s.
11	1.1.10	29° 24'	s.	25	4 1 9	29° 54'	st.
12	2 1 3	10° 24'	s.	26	4.1.11	36° 6'	m.
13	2 1 5	15° 54'	st.	27	4.1.13	42° 54'	s.
14	2 1 7	21° 24'	s. st.	28	4.1.15	50° 36'	m.

Fortsetzung Tabelle X.

Nr.	hkl	Glanz- winkel	Inten- sität	Nr.	hkl	Glanz- winkel	Inten- sität
29	4.1.17	59° 54'	s.	73	22.1.3	58° 24'	s.
30	6 1 1	13° 36'	s. st.	74	5 1 0	10° 36'	s.
31	6 1 3	17° 12'	s.	75	7 1 0	14° 54'	s.
32	6 1 5	21° 54'	m.	76	9 1 0	18° 36'	s. s.
33	6 1 7	27° 30'	m.	77	11.1.0	22° 48'	s. s.
34	6 1 9	32° 36'	s. s.	78	4 1 $\bar{1}$	8° 12'	st.
35	6.1.11	39° 12'	m.	79	6 1 $\bar{1}$	12° 0'	s. st.
36	6.1.13	46° 6'	m.	80	8 1 $\bar{1}$	16° 6'	s. st.
37	6.1.15	54° 12'	s.	81	10.1. $\bar{1}$	20° 36'	s.
38	8 1 1	17° 30'	s. s.	82	12.1. $\bar{1}$	24° 12'	st.
39	8 1 3	21° 12'	st.	83	16.1. $\bar{1}$	34° 18'	m.
40	8 1 5	25° 48'	m.	84	20.1. $\bar{1}$	45° 6'	s.
41	8 1 9	36° 18'	m.	85	24.1. $\bar{1}$	58° 0'	s.
42	8.1.11	42° 42'	m.	86	5 1 $\bar{2}$	10° 6'	s.
43	8.1.15	58° 24'	m.	87	7 1 $\bar{2}$	13° 36'	s. s.
44	10.1.1	22° 24'	st.	88	9 1 $\bar{2}$	17° 36'	s. s.
45	10.1.3	25° 42'	s.	89	11.1. $\bar{2}$	22° 18'	s.
46	10.1.5	29° 24'	s. s.	90	4 1 $\bar{3}$	9° 36'	s. st.
47	10.1.7	34° 54'	m.	91	6 1 $\bar{3}$	12° 30'	m.
48	10.1.9	40° 24'	m.	92	8 1 $\bar{3}$	16° 6'	st.
49	10.1.11	47° 0'	s.	93	10.1. $\bar{3}$	20° 6'	m.
50	10.1.13	54° 24'	m.	94	12.1. $\bar{3}$	24° 18'	m.
51	12.1.3	30° 6'	m.	95	14.1. $\bar{3}$	28° 36'	m.
52	12.1.5	34° 18'	m.	96	16.1. $\bar{3}$	33° 24'	s.
53	12.1.9	44° 54'	m.	97	18.1. $\bar{3}$	38° 18'	m.
54	12.1.11	51° 42'	m.	98	22.1. $\bar{3}$	49° 30'	s.
55	14.1.1	31° 36'	m.	99	26.1. $\bar{3}$	63° 36'	s.
56	14.1.3	34° 42'	m.	100	5 1 $\bar{4}$	12° 30'	s. s.
57	14.1.5	38° 36'	s. s.	101	2 1 $\bar{5}$	13° 6'	s. st.
58	14.1.7	43° 54'	m.	102	4 1 $\bar{5}$	13° 42'	s.
59	14.1.9	49° 54'	m.	103	6 1 $\bar{5}$	15° 12'	s. st.
60	16.1.1	36° 6'	s. s.	104	10.1. $\bar{5}$	21° 6'	st.
61	16.1.3	40° 0'	s.	105	14.1. $\bar{5}$	29° 0'	m.
62	16.1.5	44° 18'	m.	106	16.1. $\bar{5}$	33° 24'	s.
63	16.1.7	49° 6'	s.	107	18.1. $\bar{5}$	37° 54'	s.
64	16.1.9	55° 36'	m.	108	20.1. $\bar{5}$	43° 0'	s.
65	16.1.11	63° 36'	m.	109	22.1. $\bar{5}$	48° 6'	s.
66	18.1.1	41° 54'	s.	110	24.1. $\bar{5}$	54° 36'	s.
67	18.1.3	45° 18'	s.	111	1 1 $\bar{6}$	16° 30'	s.
68	18.1.7	55° 18'	s.	112	2 1 $\bar{7}$	18° 18'	s. st.
69	18.1.9	62° 30'	s.	113	4 1 $\bar{7}$	18° 42'	s.
70	20.1.1	47° 30'	s.	114	6 1 $\bar{7}$	19° 30'	m.
71	20.1.5	56° 12'	s.	115	8 1 $\bar{7}$	21° 12'	s. st.
72	20.1.7	62° 24'	s.	116	10.1. $\bar{7}$	24° 0'	s.

Fortsetzung Tabelle X.

Nr.	hkl	Glanz- winkel	Inten- sität	Nr.	hkl	Glanz- winkel	Inten- sität
117	12.1.7	26° 54'	st.	147	8.1.13	36° 12'	m.
118	16.1.7	34° 30'	m.	148	12.1.13	39° 6'	st.
119	20.1.7	43° 30'	m.	149	16.1.13	43° 36'	st.
120	22.1.7	48° 54'	s. s.	150	20.1.13	50° 54'	m.
121	24.1.7	54° 36'	s.	151	22.1.13	58° 0'	s. s.
122	26.1.7	61° 48'	s.	152	—	—	—
123	4 1 9	23° 48'	st.	153	2.1.15	44° 0'	s. s.
124	6 1 9	24° 18'	m.	154	4.1.15	43° 0'	st.
125	8 1 9	25° 24'	st.	155	6.1.15	43° 0'	s. s.
126	10.1.9	27° 6'	m.	156	8.1.15	42° 36'	m.
127	12.1.9	30° 0'	m.	157	10.1.15	43° 18'	m.
128	14.1.9	32° 42'	m.	158	12.1.15	44° 36'	m.
129	16.1.9	35° 18'	s.	159	14.1.15	46° 36'	m.
130	18.1.9	40° 30'	m.	160	16.1.15	49° 18'	s.
131	20.1.9	44° 36'	s. s.	161	18.1.15	52° 24'	m.
132	22.1.9	50° 0'	m.	162	22.1.15	61° 6'	m.
133	26.1.9	62° 36'	m.	163	2.1.17	51° 6'	m.
134	2.1.11	30° 42'	s. st.	164	6.1.17	49° 54'	st.
135	6.1.11	29° 48'	s. st.	165	10.1.17	50° 18'	m.
136	10.1.11	32° 48'	st.	166	12.1.17	51° 54'	s. s.
137	12.1.11	33° 42'	s.	167	14.1.17	53° 6'	m.
138	14.1.11	36° 36'	st.	168	16.1.17	55° 30'	s.
139	16.1.11	39° 30'	s.	169	18.1.17	60° 6'	s.
140	18.1.11	43° 12'	s.	170	20.1.17	62° 12'	s.
141	20.1.11	47° 6'	s.	171	2.1.19	61° 12'	s.
142	22.1.11	52° 12'	s.	172	4.1.19	59° 36'	m.
143	24.1.11	57° 12'	s.	173	6.1.19	58° 24'	s.
144	2.1.13	36° 42'	st.	174	8.1.19	58° 18'	m.
145	4.1.13	36° 0'	m.	175	12.1.19	59° 24'	m.
146	6.1.13	35° 48'	m.	176	16.1.19	63° 12'	m.

Tabelle XI. Indizierung einer Röntgengoniometeraufnahme von Wismuttriphenyl (2. Schichtlinie, Drehachse [010]).

Nr.	hkl	winkel Glanz-	Inten- sität	Nr.	hkl	Glanz- winkel	Inten- sität
1	0 2 4	11° 24'	st.	8	0.2.18	61° 0'	m
2	0 2 6	17° 0'	s. st.	9	1 2 7	20° 54'	m.
3	0 2 8	22° 54'	m.	10	1.2.11	33° 30'	s. s.
4	0.2.10	29° 18'	m.	11	1.2.13	40° 18'	s. s.
5	0.2.12	35° 54'	m.	12	2 2 2	8° 12'	st.
6	0.2.14	42° 54'	s.	13	2 2 4	13° 36'	m.
7	0.2.16	51° 6'	m.	14	2 2 6	19° 6'	s. s.

Fortsetzung Tabelle XI.

Nr.	<i>hkl</i>	Glanz- winkel	Inten- sität	Nr.	<i>hkl</i>	Glanz- winkel	Inten- sität
15	2 2 8	24° 54'	m.	58	6 2 0	13° 24'	s. s.
16	2.2.10	31° 6'	m.	59	8 2 0	17° 36'	m.
17	2.2.14	45° 12'	s.	60	10.2.0	21° 54'	s.
18	2.2.16	53° 48'	m.	61	12.2.0	26° 42'	m.
19	3 2 5	17° 42'	s.	62	14.2.0	31° 36'	m.
20	3.2.11	35° 48'	s. s.	63	16.2.0	36° 42'	s.
21	4 2 2	12° 0'	m.	64	18.2.0	41° 54'	m.
22	4 2 4	16° 36'	s. s.	65	7 2 $\bar{1}$	14° 48'	s. s.
23	4 2 6	21° 54'	m.	66	11.2. $\bar{1}$	23° 24'	s. s.
24	4 2 8	27° 36'	m.	67	4 2 $\bar{2}$	8° 30'	m.
25	4.2.10	33° 42'	s.	68	6 2 $\bar{2}$	12° 24'	st.
26	4.2.12	40° 42'	m.	69	10.2. $\bar{2}$	20° 48'	m.
27	5 2 1	12° 12'	s. s.	70	14.2. $\bar{2}$	29° 54'	m.
28	6 2 2	16° 0'	m.	71	18.2. $\bar{2}$	40° 6'	m.
29	6 2 4	20° 18'	m.	72	20.2. $\bar{2}$	45° 48'	s.
30	6 2 8	30° 48'	s.	73	22.2. $\bar{2}$	53° 6'	s.
31	6.2.10	37° 37'	m.	74	24.2. $\bar{2}$	59° 54'	m.
32	6.2.14	51° 48'	s.	75	2 2 $\bar{4}$	10° 42'	st.
33	6.2.16	61° 24'	m.	76	4 2 $\bar{4}$	11° 48'	st.
34	7.2.11	42° 0'	s. s.	77	6 2 $\bar{4}$	14° 6'	st.
35	8 2 2	20° 18'	m.	78	8 2 $\bar{4}$	17° 12'	st.
36	8 2 6	29° 6'	s.	79	10.2. $\bar{4}$	20° 48'	s.
37	8 2 8	34° 12'	s.	80	12.2. $\bar{4}$	25° 0'	st.
38	8.2.12	47° 42'	m.	81	16.2. $\bar{4}$	34° 12'	m.
39	8.2.14	56° 0'	m.	82	20.2. $\bar{4}$	44° 30'	m.
40	9 2 9	39° 24'	s. s.	83	22.2. $\bar{4}$	57° 54'	m.
41	10.2.4	28° 30'	m.	84	1 2 $\bar{5}$	13° 36'	m.
42	10.2.6	33° 6'	s. s.	85	5 2 $\bar{5}$	14° 48'	s.
43	10.2.8	38° 36'	s. s.	86	4 2 $\bar{6}$	16° 36'	st.
44	10.2.10	44° 30'	m.	87	6 2 $\bar{6}$	17° 42'	s.
45	10.2.12	52° 0'	s.	88	8 2 $\bar{6}$	20° 0'	m.
46	11.2.1	25° 42'	s. s.	89	10.2. $\bar{6}$	23° 0'	m.
47	12.2.2	29° 18'	m.	90	12.2. $\bar{6}$	26° 24'	m.
47 _a	12.2.6	37° 42'	s.	91	14.2. $\bar{6}$	30° 18'	m.
48	12.2.8	43° 18'	s.	92	16.2. $\bar{6}$	34° 48'	s.
49	12.2.12	57° 30'	s.	93	18.2. $\bar{6}$	39° 24'	m.
50	14.2.4	37° 48'	s.	94	22.2. $\bar{6}$	50° 24'	m.
51	14.2.6	42° 36'	s.	95	3 2 $\bar{7}$	18° 54'	s. s.
52	14.2.10	55° 18'	s.	96	5 2 $\bar{7}$	19° 30'	s. s.
53	16.2.2	39° 30'	s.	97	7 2 $\bar{7}$	20° 42'	s. s.
54	16.2.4	43° 24'	s. s.	98	2 2 $\bar{8}$	21° 48'	s. st.
55	16.2.8	54° 12'	s.	99	4 2 $\bar{8}$	21° 42'	s.
56	18.2.4	49° 6'	s. s.	100	6 2 $\bar{8}$	22° 30'	m.
57	4 2 0	8° 30'	st.	101	10.2. $\bar{8}$	26° 12'	m.

Fortsetzung Tabelle XI.

Nr.	hkl	Glanz- winkel	Inten- sität	Nr.	hkl	Glanz- winkel	Inten- sität
102	12.2. $\bar{8}$	29° 24'	s.	126	10.2. $\bar{12}$	35° 18'	s.
103	14.2. $\bar{8}$	32° 36'	m.	127	12.2. $\bar{12}$	37° 12'	s. s.
104	16.2. $\bar{8}$	36° 18'	s. s.	128	14.2. $\bar{12}$	39° 30'	s.
105	18.2. $\bar{8}$	40° 48'	s.	129	18.2. $\bar{12}$	46° 54'	s.
106	20.2. $\bar{8}$	45° 42'	s.	130	22.2. $\bar{12}$	56° 12'	s.
107	22.2. $\bar{8}$	51° 0'	s.	131	2.2. $\bar{14}$	41° 30'	m.
108	24.2. $\bar{8}$	57° 42'	m.	132	6.2. $\bar{14}$	40° 12'	m.
109	5 2 $\bar{9}$	24° 42'	s. s.	133	10.2. $\bar{14}$	41° 12'	s.
110	9 2 $\bar{9}$	27° 18'	s. s.	134	14.2. $\bar{14}$	45° 54'	s.
111	2.2. $\bar{10}$	28° 0'	st.	135	18.2. $\bar{14}$	51° 0'	s.
112	4.2. $\bar{10}$	27° 24'	m.	136	2.2. $\bar{16}$	49° 12'	m.
113	6.2. $\bar{10}$	27° 42'	s.	127	4.2. $\bar{16}$	47° 54'	m.
114	8.2. $\bar{10}$	28° 36'	m.	138	6.2. $\bar{16}$	47° 24'	s.
115	10.2. $\bar{10}$	30° 24'	s. s.	139	8.2. $\bar{16}$	47° 12'	m.
116	12.2. $\bar{10}$	32° 48'	m.	140	12.2. $\bar{16}$	49° 18'	m.
117	16.2. $\bar{10}$	39° 12'	m.	141	16.2. $\bar{16}$	53° 42'	s.
118	20.2. $\bar{10}$	47° 42'	m.	142	20.2. $\bar{16}$	61° 24'	m.
119	22.2. $\bar{10}$	58° 18'	s.	143	4.2. $\bar{18}$	57° 0'	m.
120	24.2. $\bar{10}$	59° 24'	s.	144	6.2. $\bar{18}$	56° 0'	s. s.
121	1.2. $\bar{11}$	31° 48'	s. s.	145	8.2. $\bar{18}$	55° 48'	s.
122	2.2. $\bar{12}$	34° 12'	s.	146	10.2. $\bar{18}$	55° 42'	s.
123	4.2. $\bar{12}$	33° 36'	m.	147	12.2. $\bar{18}$	57° 6'	s.
124	6.2. $\bar{12}$	33° 30'	s.	148	14.2. $\bar{18}$	58° 48'	m.
125	8.2. $\bar{12}$	34° 12'	s.				

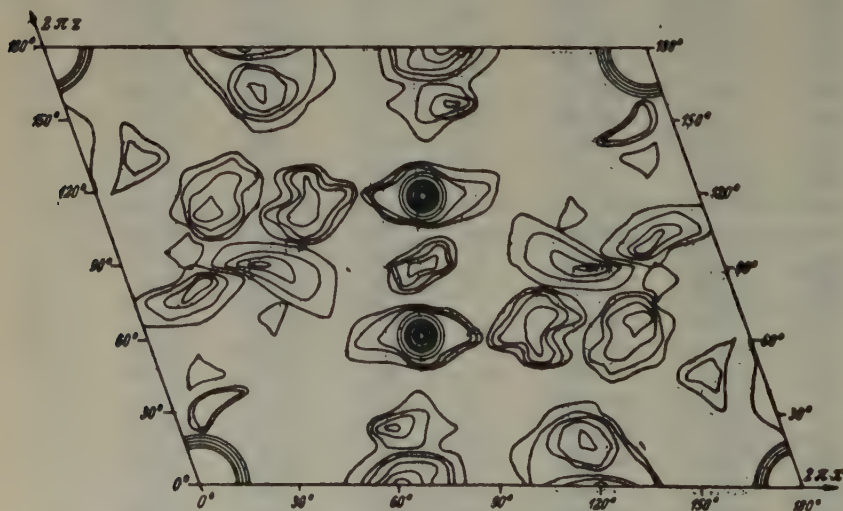


Fig. 10. Patterson-Analyse in der Projektion auf (010).

Tabelle XII. Patterson-Analyse in der Projektion auf (010).

$2\pi\alpha$	0°	7,5°	15°	22,5°	30°	37,5°	45°	52,5°	60°	67,5°	75°	82,5°	90°
0°	98,3	42,9	-3,0	10,9	12,5	10,3	7,6	8,8	9,2	7,5	7,1	5,6	5,7
7,5°	41,3	20,8	-4,0	12,9	13,8	9,0	8,9	9,8	10,2	7,9	8,5	5,1	5,0
15°	15,2	4,3	-2,9	6,3	11,5	13,1	9,2	8,2	10,5	7,6	9,4	7,7	6,3
22,5°	12,4	8,0	1,9	0,5	6,2	13,3	8,6	7,4	11,5	6,8	8,3	9,7	6,7
30°	13,4	9,7	3,2	0	2,8	6,3	2,6	5,1	10,3	6,9	7,1	7,9	4,9
37,5°	9,9	10,3	6,2	1,2	0,1	1,9	3,8	4,8	6,0	5,5	7,1	5,5	3,0
45°	9,0	10,3	7,9	3,3	1,1	1,5	3,1	4,5	5,1	6,3	6,1	4,4	2,9
52,5°	11,6	9,4	6,2	5,8	2,5	1,0	3,8	5,6	6,8	6,3	4,9	4,3	4,5
60°	14,2	12,1	9,2	10,7	5,6	2,3	3,9	5,9	7,2	5,5	4,3	4,4	5,3
67,5°	12,6	12,4	9,4	10,5	8,4	5,2	1,8	4,5	10,0	6,4	3,7	5,7	8,1
75°	11,1	11,5	8,3	8,7	9,2	8,2	0	12,1	25,9	8,6	2,6	8,7	8,1
82,5°	6,9	7,3	4,8	8,0	6,4	4,4	-0,3	20,1	52,3	29,1	5,3	13,1	14,0
90°	6,3	6,8	5,7	7,2	4,8	1,9	1,4	5,4	21,9	14,6	1,8	10,7	15,4
97,5°	6,9	6,6	7,2	5,6	5,2	2,3	3,0	7,3	12,0	7,3	2,4	9,1	14,0
105°	11,1	6,7	8,2	6,6	5,6	4,6	4,4	7,4	10,8	8,7	4,7	6,9	8,1
112,5°	12,6	8,9	10,3	9,6	7,0	5,0	6,8	11,4	11,9	11,4	8,8	7,8	8,1
120°	14,2	9,8	11,1	10,8	7,9	5,5	7,7	10,6	10,3	12,3	11,5	6,5	5,3
127,5°	11,6	10,3	9,7	9,0	6,9	5,6	7,2	8,8	8,3	10,8	10,2	5,6	4,5
135°	9,0	8,6	6,5	4,5	5,9	6,6	9,1	10,1	8,8	9,4	8,6	5,0	2,9
142,5°	9,9	11,0	7,5	3,5	5,7	6,9	7,6	9,8	10,8	10,8	8,7	5,2	3,0
150°	13,4	10,7	5,7	3,0	5,4	6,3	7,0	8,6	10,6	11,4	9,9	6,3	4,9
157,5°	12,4	8,3	3,8	4,8	6,2	8,0	9,4	7,3	7,7	8,1	6,7	7,2	6,7
165°	15,2	9,2	1,7	2,3	8,1	9,2	10,3	8,8	7,3	8,3	5,7	6,8	6,3
172,5°	41,3	8,4	-4,5	3,6	8,5	10,2	6,7	8,3	7,4	7,2	6,2	6,0	5,0
180°	98,3	42,9	-3,0	10,9	12,5	10,3	7,6	8,8	9,2	7,5	7,1	5,6	5,7

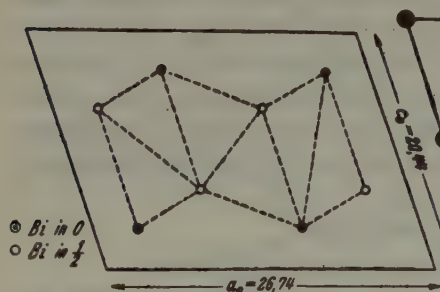


Fig. 11. Strukturgerüst des Wismut-triphenyls mit Bi-Atomen in der Projektion auf (010).

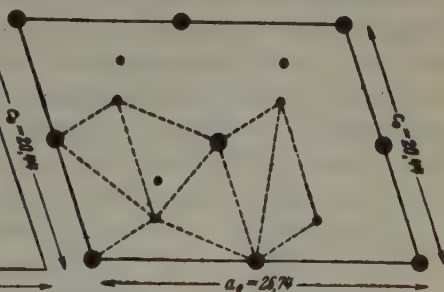


Fig. 12. Patterson-Analyse in der Projektion auf (010), schematisch nur mit den Bi-Maxima.

Das Ergebnis der Patterson-Analyse ist in Tabelle XII niedergelegt.

In Fig. 10 ist die Pattersonprojektion nach (010) wiedergegeben. Es war von vornherein anzunehmen, daß infolge der Kompliziertheit der Struktur nur die interatomaren Abstände der schweren Wismutatome zu

identifizieren sind. Dies ergab auch die Durchführung der Analyse. Zur Veranschaulichung dieser Tatsache dienen die Fig. 11 und 12. In Fig. 11 ist das Strukturgerüst des Wismuttriphenyls mit den Wismutatomen in der Projektion auf (010) dargestellt. Fig. 12 gibt die Pattersonprojektion der ganzen Zelle nach (010) wieder. Dabei sind nur die Maxima eingezeichnet, die vom Wismut herrühren. In beiden Figuren sind einige Atomabstände bzw. Abstände der Maxima schraffiert eingezeichnet, so daß die Übereinstimmung besonders auffällig wird. Die Koordinaten des einen Maximums (vom Gewicht $4z^2$) in der Pattersonprojektion sind in Grad ausgedrückt $x' = 82,0^\circ$ und $z' = 61,1^\circ$. Daraus ergibt sich in guter Übereinstimmung mit den früher gefundenen Werten für die Wismutparameter $x = 0,136$ und $z = 0,165$.

c) Mögliche Lage der Benzolringe.

Bei der Bestimmung der Punktlage, die die Wismutatome einnehmen, war ausgeführt worden, daß das ebene Wismuttriphenylmolekül nicht parallel der zweizähligen Achse liegt, weil die Translationsperiode in Richtung b zu klein ist. Auf Grund dieser letzteren Tatsache sollte man die Ebene des Moleküls parallel (010) annehmen. Für die Lage der Benzolringe in bezug auf die Gleitspiegelebene sind dann drei Fälle denkbar:

1. Die Ebene der Benzolringe liegt in (010).
2. Die Ebene der Benzolringe steht senkrecht auf (010).
3. Die Ebene der Benzolringe bildet mit (010) einen Winkel, der von 90° verschieden ist.

Der erste Fall scheidet aus, weil die Moleküle einander zu nahe kämen. Der zweite Fall ist aus folgenden Gründen unwahrscheinlich. Die Struktur ließe sich mit einer halb so großen Elementarzelle beschreiben, weil die Translationsperiode in Richtung der a -Achse halbiert wäre. Dem widerspricht aber das Auftreten der Reflexe $\{h\ k\ l\}$ mit h ungerade. Es bleibt also nur der dritte Fall übrig. Für eine vollständige Strukturbestimmung fehlen demnach noch folgende Angaben:

1. Der Abstand Benzolring-Wismutatom.
2. Der Winkel, den die Benzolringebene mit (010) bildet.
3. Der Winkel, den die Richtung Wismutatom-Benzolringachse mit der a -Achse bildet.

Diese Werte gewinnen wir aus einer Fourieranalyse.

d) Fourieranalyse.

Zur Durchführung der Pattersonanalyse waren nur die F^2 -Werte nötig. Für die Fourieranalyse (18) sind die F -Werte einschließlich ihrer Vorzeichen als bekannt vorauszusetzen. Bei vorliegender Struktur kann

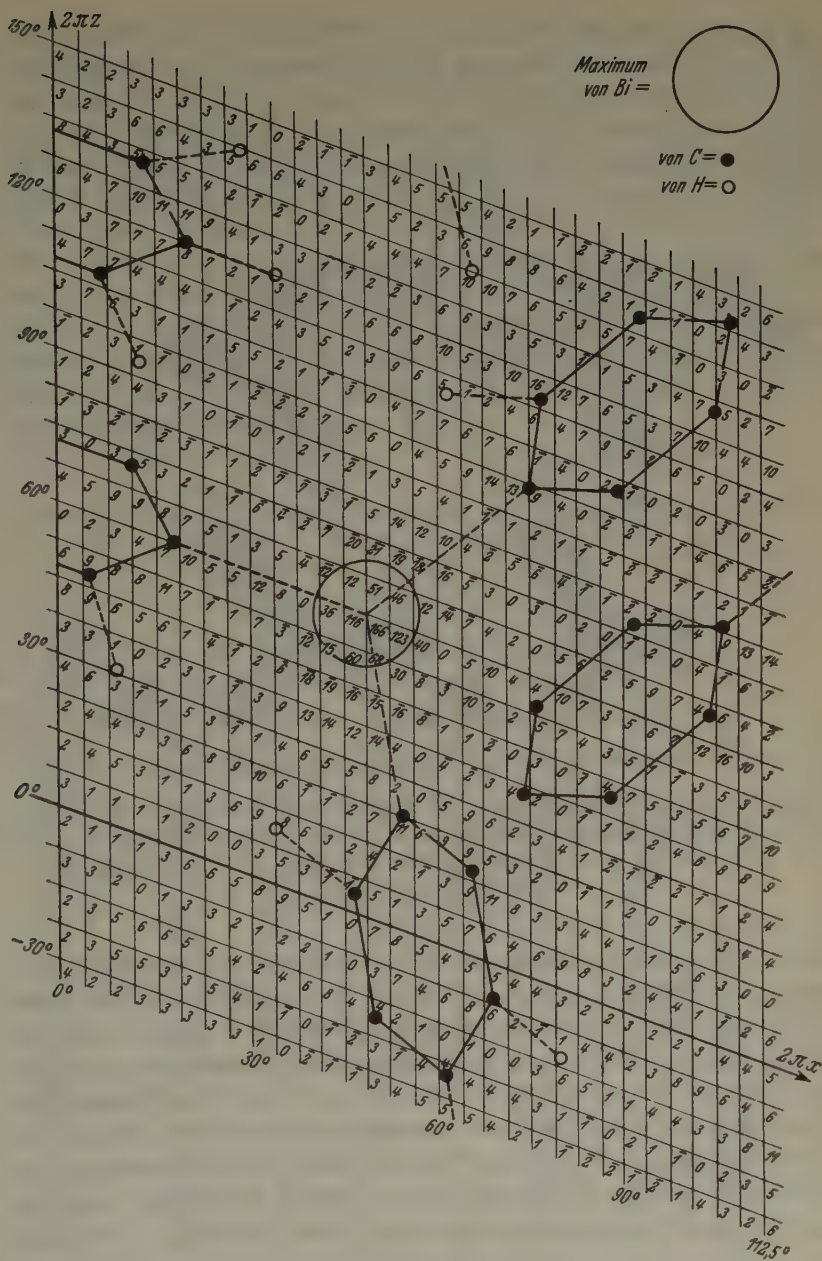


Fig. 13. Fourier-Analyse in der Projektion auf (010). (Die Zahlen geben die relative Elektronendichte an.)

man annehmen, daß die Vorzeichen der F -Werte der meisten Netzebenen durch die Wismutatome bestimmt sind. Die Parameter der letzteren sind bekannt, folglich ist es möglich, die Vorzeichen mit Hilfe des Strukturfaktors zu bestimmen. Die in der 6. Spalte der Tabelle IX auf S. 325 aufgeführten Vorzeichen wurden auf diese Weise errechnet. In der Tabelle XIII ist das Ergebnis der Fourieranalyse zusammengefaßt. Diese Tabelle

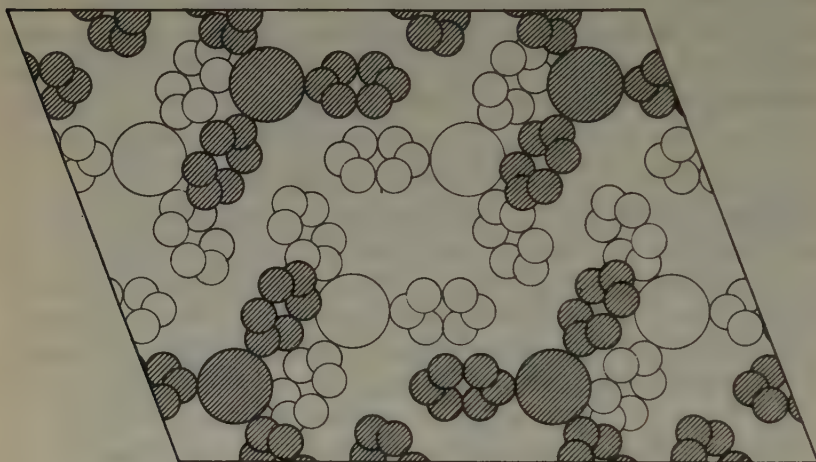


Fig. 14. Struktur von Wismuttriphenyl in der Projektion auf (010).

Die großen Kreise veranschaulichen die Wismutatome, die kleinen die Kohlenstoffatome. Die schraffierten Moleküle liegen in der Gleitspiegelebene, die durch $y = 0$ geht, und die nicht schraffierten Moleküle liegen in der Gleitspiegelebene, die durch $y = \frac{1}{2}$ geht.

st in Fig. 13 nochmals so dargestellt, daß die Werte der relativen Elektronendichte an den Punkten stehen, auf die sie bei der Projektion auf (010) fallen. Die Maxima für die C-Atome treten nicht besonders deutlich hervor¹⁾. Es liegt dies an dem geringen Streuvermögen des Kohlenstoffs gegenüber dem Wismut. Dazu kommt noch, daß kleine Fehler in der Intensitätsbestimmung der Reflexe sich hier besonders stark auswirken. Ferner sind bei der Festlegung der Vorzeichen der F -Werte nur die Wismutatome berücksichtigt worden. Weiter machen sich starke Abbrucherscheinungen der Fourierreihe bemerkbar, weil die Reflexe hoher Ordnung z. T. noch mit

1) Es wurde deshalb von der üblichen Darstellung in Form eines Niveaulinien-diagramms abgesehen.

recht großer Intensität auftreten. Wenn man die Dimensionen des Benzolringes als bekannt annimmt und von der oben beschriebenen Tatsache Gebrauch macht, daß das Wismuttriphenylmolekül eben ist, wird es möglich, die zu den C-Atomen gehörigen Maxima festzulegen. Für den Abstand Wismutatome—Benzolring kann man, falls die Fig. 13 in genügend großem Maßstab gezeichnet ist, den Wert $2,30_{\pm 0,03}$ Å entnehmen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den bekannten Atomradien von Wismut ($r_A = 1,552$ Å) und Kohlenstoff ($r_A = 0,77$ Å für Diamant, $r_A = 0,71$ Å für Graphit) (16). Für den Winkel, den die Benzolringebene mit (010) bildet, ergibt sich $59^\circ \pm 4^\circ$. Die Richtung Wismutatome—Benzolringachse fällt für einen Benzolring mit der a -Achse zusammen. In Fig. 14 ist die vollständige Struktur von Wismuttriphenyl in der Projektion auf (010) wiedergegeben.

Tabelle XIII. Fourier-Analyse in der Projektion auf (010).

$2\pi x$	0°	$3,75^\circ$	$7,5^\circ$	$11,25^\circ$	15°	$18,75^\circ$	$22,5^\circ$	$26,25^\circ$
<hr/>								
$2\pi z$								
0°	193	93	72	104	347	598	579	540
$7,5^\circ$	262	118	54	62	142	172	46	3
15°	201	362	455	324	140	93	255	602
$22,5^\circ$	249	447	431	268	343	614	804	928
30°	418	576	291	— 71	84	453	334	— 128
$37,5^\circ$	256	346	133	— 10	157	264	50	— 79
45°	778	862	593	536	582	117	— 388	— 119
$52,5^\circ$	638	878	757	796	1067	664	— 130	121
60°	— 22	158	307	365	744	969	534	502
$67,5^\circ$	395	467	893	934	751	720	456	52
75°	275	20	297	522	324	185	143	— 148
$82,5^\circ$	— 63	— 284	— 240	— 106	— 206	— 304	— 88	111
90°	127	207	356	386	275	108	— 17	— 66
$97,5^\circ$	— 63	244	276	90	— 60	32	210	133
105°	275	676	613	292	98	55	107	454
$112,5^\circ$	395	687	689	388	373	418	120	— 74
120°	— 22	278	681	691	668	827	652	220
$127,5^\circ$	638	400	681	1014	1105	1112	902	411
135°	778	414	339	504	540	473	430	225
$142,5^\circ$	256	156	301	556	555	364	330	507
150°	418	200	213	267	272	275	268	290
$157,5^\circ$	249	327	539	498	277	312	504	442
165°	201	282	535	618	518	479	475	352
$172,5^\circ$	262	342	230	46	88	264	288	169
180°	193	93	72	104	347	598	579	540

Fortsetzung von								
$2\pi x$	30°	$33,75^\circ$	$37,5^\circ$	$41,25^\circ$	45°	$48,75^\circ$	$52,5^\circ$	$56,25^\circ$
$2\pi z$								
0°	775	910	529	120	49	708	751	502
$7,5^\circ$	291	544	261	— 66	— 138	519	116	314
15°	902	849	591	312	190	438	158	— 143
$22,5^\circ$	962	589	— 99	— 77	178	701	1091	588
30°	56	420	600	536	523	757	244	— 49
$37,5^\circ$	298	936	1254	1389	1175	1398	449	— 23
45°	205	— 605	— 1792	— 1890	— 1627	— 1460	— 1582	— 795
$52,5^\circ$	692	— 310	— 1179	1536	5979	6788	2986	— 781
60°	1154	752	— 30	3632	11585	16628	12304	4041
$67,5^\circ$	294	513	— 444	— 1164	— 1174	5139	4561	1222
75°	— 612	— 419	— 203	— 736	2048	— 2100	— 1890	— 1809
$82,5^\circ$	— 189	— 716	— 684	— 292	— 116	485	1370	1228
90°	— 5	144	215	140	— 225	80	321	500
$97,5^\circ$	— 207	— 210	216	732	548	559	— 12	376
105°	538	243	57	— 60	— 282	— 12	410	731
$112,5^\circ$	192	447	332	458	234	341	899	646
120°	136	252	208	52	89	586	644	821
$127,5^\circ$	132	266	257	144	— 113	244	— 216	257
135°	— 95	— 181	0	174	115	424	374	405
$142,5^\circ$	630	556	436	289	— 17	94	453	191
150°	94	— 8	— 202	— 112	— 97	345	432	547
$157,5^\circ$	144	— 65	— 29	— 131	— 210	259	— 103	444
165°	228	367	555	760	348	430	162	61
$172,5^\circ$	129	174	183	106	— 46	297	726	350
180°	775	910	529	120	49	708	751	502

e) Vergleich der berechneten und beobachteten Strukturamplituden.

Zur Berechnung der Strukturamplituden werden die Formeln (1) und (2) S. 319 verwendet. In diesen sind die x , y , z die relativen, schiefwinkligen Koordinaten des betrachteten Atoms. Für das Wismut sind diese Werte bekannt. Für die Kohlenstoffatome sind sie aus den Parametern des Benzolrings und den Koordinaten des Molekülschwerpunktes wie nachstehend zu berechnen. Es werden folgende Bezeichnungen und Werte benutzt:

$x_0 = 0,136$, $y_0 = 0$, $z_0 = 0,165$, relative, schiefwinklige Koordinaten des Molekülschwerpunktes;

$r = 1,46$ Å, Radius des Benzolringes;

$e = 2,30$ Å, Abstand Benzolring — Wismutatom;

$\vartheta = 31^\circ$, Komplement des Winkels, den die Benzolringebene mit der Gleitspiegelebene bildet;

Tabelle XIII.

$2\pi\alpha$	60°	63,75°	67,5°	71,25°	75°	78,75°	82,5°	86,25°	90°
$2\pi z$									
0°	441	539	451	421	370	308	220	231	269
7,5°	454	712	602	444	613	912	764	305	164
15°	252	881	1122	762	314	250	435	387	138
22,5°	915	866	526	290	229	25	— 93	55	150
30°	534	939	645	185	265	387	130	— 165	— 145
37,5°	— 377	— 237	263	424	222	— 42	— 63	57	123
45°	101	60	— 194	34	257	— 41	— 125	400	734
52,5°	— 343	995	729	152	470	670	355	331	463
60°	— 74	503	1017	379	439	959	722	316	467
67,5°	— 1477	— 736	404	150	11	529	569	237	510
75°	— 1572	— 485	283	37	— 284	1	207	— 33	— 50
82,5°	954	402	— 168	— 488	— 561	— 366	— 114	— 117	— 228
90°	393	117	— 80	75	182	74	— 88	— 155	— 153
97,5°	520	934	1354	1398	879	358	44	— 171	— 228
105°	738	603	695	589	— 80	— 361	15	205	— 50
112,5°	527	— 104	— 154	436	589	449	737	947	510
120°	976	521	335	1011	1557	1171	664	610	467
127,5°	631	599	281	254	534	288	— 113	101	463
135°	721	1008	972	682	643	495	329	500	731
142,5°	309	635	871	814	774	608	365	175	123
150°	544	529	435	241	71	— 125	— 204	— 165	— 145
157,5°	403	434	380	352	327	129	— 85	— 7	150
165°	18	101	22	42	286	558	463	149	138
172,5°	580	816	612	226	— 59	108	394	367	164
180°	441	539	451	421	370	308	220	231	269

$\varphi = 60^\circ$, Winkel zwischen einer Benzolringachse und der kristallographischen a -Achse (s. Fig. 16);

x_i, y_i, z_i , relative, schiefwinklige Koordinaten der Kohlenstoffatome.

Legt man das Wismuttriphenylmolekül so in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ξ, η, ζ , daß sein Schwerpunkt im Ursprung liegt, die Molekülebene in die $\xi\eta$ -

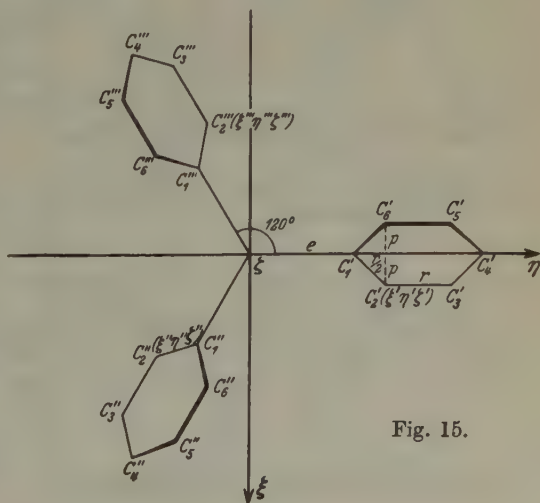


Fig. 15.

Ebene fällt und eine Benzolringachse mit der η -Achse zusammenfällt (Fig. 15), dann sind die Koordinaten der sechs Kohlenstoffatome dieses Ringes:

	ξ'	η'	ζ'
C'_1	0	e	0
C'_2	p	$e + \frac{r}{2}$	$-\bar{\gamma}$
C'_3	p	$e + \frac{3}{2}r$	$-\bar{\gamma}$ mit $\bar{\gamma} = \frac{r}{2} \sqrt{3} \cdot \cos \vartheta$ und
C'_4	0	$e + 2r$	0 $p = \frac{r}{2} \sqrt{3} \cdot \sin \vartheta$.
C'_5	$-p$	$e + \frac{3}{2}r$	$\bar{\gamma}$
C'_6	$-p$	$e + \frac{r}{2}$	$\bar{\gamma}$

Die Koordinaten ξ'' , η'' , ζ'' der Kohlenstoffatome C''_1 bis C''_6 des zweiten Ringes erhält man aus denen des ersten nach den Formeln:

$$\xi'' = \frac{\sqrt{3}}{2} \eta' - \frac{1}{2} \xi'; \quad \eta'' = -\frac{1}{2} \eta' - \frac{\sqrt{3}}{2} \xi'; \quad \zeta'' = \zeta'.$$

Für den dritten Ring gilt:

$$\xi''' = -\frac{\sqrt{3}}{2} \eta' - \frac{1}{2} \xi'; \quad \eta''' = -\frac{1}{2} \eta' + \frac{\sqrt{3}}{2} \xi'; \quad \zeta''' = \zeta'.$$

Um die absoluten, schiefwinkligen Koordinaten \bar{x}_i , \bar{y}_i , \bar{z}_i zu erhalten muß man eine Transformation der Koordinaten ξ' bis ζ''' auf das schief-

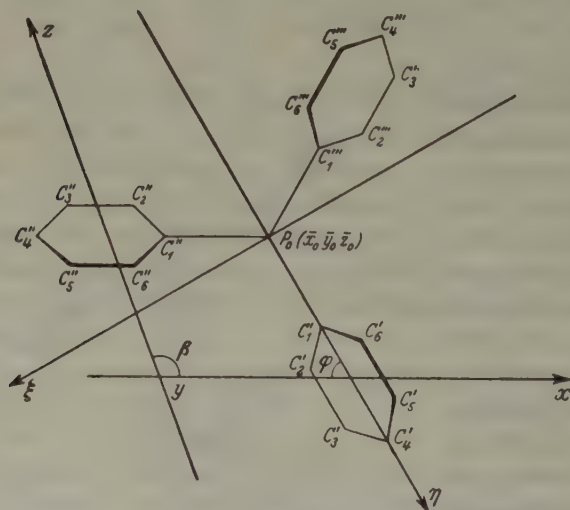


Fig. 16.

winklige System vornehmen, wie es der Struktur zugrunde liegt (s. Fig. 16). Die $\xi\eta$ -Ebene ist parallel der xz -Ebene, ζ parallel y . Die Transformationsgleichungen sind:

$$x_i = x_0 + A_i \cotg \beta + B_i$$

$$\bar{y}_i = \bar{y}_0 + \zeta$$

$$\bar{z}_i = \bar{z}_0 - \frac{A_i}{\sin \beta}$$

wobei

$$A_i = \xi \cos \varphi + \eta \sin \varphi$$

$$B_i = \eta \cos \varphi - \xi \sin \varphi.$$

Nach Division mit den Gitterkonstanten erhält man die relativen, schiefwinkligen Koordinaten:

$$x_i = x_0 + A_i \cotg \beta + B_i$$

$$y_i = y_0 + \gamma$$

$$z_i = z_0 - \frac{C_i}{\sin \beta}$$

$$A_i = \frac{\bar{A}_i}{a_0}$$

$$B_i = \frac{\bar{B}_i}{a_0} \quad \bar{\gamma} = \gamma.$$

$$C_i = \frac{\bar{A}_i}{c_0}$$

Damit ist erreicht, daß die Größen x_i , y_i , z_i durch die bekannten Parameter e , r , ϑ , φ , x_0 ,

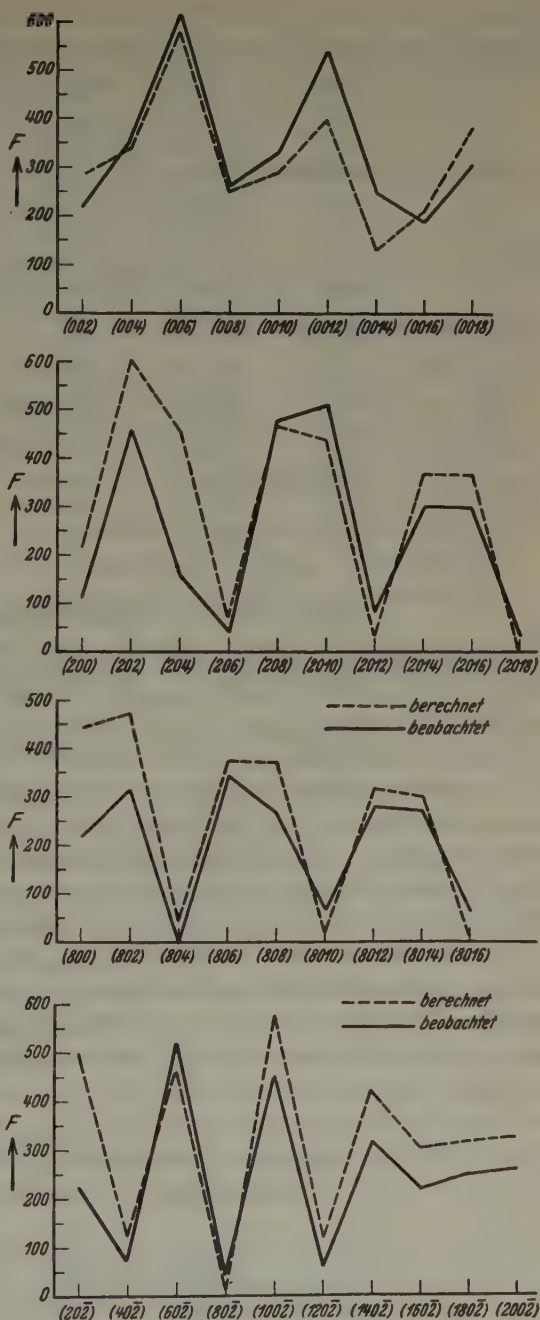


Fig. 17. Vergleich der berechneten mit den beobachteten $F(h0l)$ -Werten.

y_0 und z_0 ausgedrückt sind. Zur Erleichterung bei der numerischen Rechnung wurden noch einige Hilfsgrößen eingeführt. In den Formeln (1) und (2) des Strukturfaktors kommt x_i und z_i in dem Zusammenhang vor:

$$x_i h + z_i l = (x_0 h + z_0 l) + A_i h \cotg \beta + B_i h - C_i l / \sin \beta.$$

Es werden die Bezeichnungen eingeführt:

$$H_0 = x_0 h + z_0 l$$

und

$$H_i = A_i h \cotg \beta + B_i h - C_i l / \sin \beta.$$

Man kann dann setzen:

$$\begin{array}{ll} H'_1 = w' & H'_4 = w' + 4 v' \\ H'_2 = w' + v' + u' & H'_5 = w' + 3 v' - u' \\ H'_3 = w' + 3 v' + u' & H'_6 = w' + v' - u' \text{ usw. bis } H''_6, \end{array}$$

wenn u' , v' , w' die Werte haben:

$$\begin{aligned} u' &= (\pi h \cotg \beta - \bar{\pi} l) \cos \varphi - \pi h \sin \varphi \\ v' &= (\varrho h \cotg \beta - \bar{\varrho} l) \sin \varphi + \varrho h \cos \varphi \\ w' &= (\varepsilon h \cotg \beta - \bar{\varepsilon} l) \sin \varphi + \varepsilon h \cos \varphi. \end{aligned}$$

Ersetzt man in diesen Formeln φ durch $\varphi + 120^\circ$ (bzw. $\varphi + 240^\circ$), so erhält man u'' bis w'' (bzw. u''' bis w'''). In diesen Formeln ist:

$$\pi = \frac{p}{a_0}; \quad \bar{\pi} = \frac{p}{c_0 \sin \beta}; \quad \varrho = \frac{r}{2 a_0}; \quad \bar{\varrho} = \frac{r}{2 c_0 \sin \beta}; \quad \varepsilon = \frac{e}{a_0}; \quad \bar{\varepsilon} = \frac{e}{c_0 \sin \beta}.$$

Die praktische Durchführung der Rechnung gestaltet sich so: Zunächst werden die Größen π bis $\bar{\varepsilon}$ bestimmt. Mit deren Hilfe errechnet man u' bis w''' und daraus H'_1 bis H''_6 . Durch Einsetzen der Werte $H_0 + H_i$ in die Formel (1) bzw. (2) und Summierung über alle C-Atome erhält man nach Multiplikation mit dem Atomformfaktor den Beitrag, den der Kohlenstoff zur Strukturamplitude liefert. Durch Hinzufügen des vom Wismut gelieferten Beitrags ergibt sich die vollständige Strukturamplitude. Die in Tabelle XIV wiedergegebenen Werte wurden auf diese Weise ermittelt. Die Figuren 17 zeigen, daß die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und errechneten Strukturamplituden gut ist.

Tabelle XIV. Vergleich der berechneten und beobachteten Strukturamplituden für (010).

Indizes	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	Indizes	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$
(0 0 2)	222,2	— 283,2	(0 0 6)	617,0	+ 582,4
(0 0 4)	357,0	— 341,0	(0 0 8)	260,0	— 251,5

Tabelle XIV (Fortsetzung).

Indizes	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	Indizes	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$
(0.0.10)	334,3	— 292,4	(8 0 4)	0,0	+ 43,8
(0.0.12)	541,1	+ 400,2	(8 0 6)	343,4	— 374,3
(0.0.14)	249,8	— 131,0	(8 0 8)	264,2	— 369,6
(0.0.16)	188,6	— 213,4	(8.0.10)	68,4	— 14,6
(0.0.18)	312,4	+ 387,4	(2.0.12)	279,0	+ 317,4
(2 0 0)	113,8	— 216,0	(8.0.14)	276,4	— 296,2
(2 0 2)	460,0	— 604,5	(8.0.16)	58,0	— 3,1
(2 0 4)	156,6	+ 458,5	(2 0 $\bar{2}$)	222,2	+ 508,8
(2 0 6)	42,4	+ 68,0	(4 0 $\bar{2}$)	75,2	— 122,1
(2 0 8)	477,4	— 464,9	(6 0 $\bar{2}$)	514,0	— 463,7
(2.0.10)	510,8	+ 436,8	(8 0 $\bar{2}$)	39,6	+ 2,0
(2.0.12)	82,0	— 29,6	(10.0. $\bar{2}$)	452,6	+ 577,8
(2.0.14)	299,8	— 366,3	(12.0. $\bar{2}$)	58,0	— 117,4
(2.0.16)	295,2	+ 367,1	(14.0. $\bar{2}$)	314,0	— 422,9
(2.0.18)	30,2	+ 1,0	(16.0. $\bar{2}$)	218,2	+ 306,5
(8 0 0)	217,8	+ 431,5	(18.0. $\bar{2}$)	247,6	+ 316,9
(8 0 2)	314,6	— 470,1	(20.0. $\bar{2}$)	258,4	— 324,6

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Wismuttriphenyl kristallisiert sowohl in Tafeln wie Nadeln. Es handelt sich nicht um zwei verschiedene Modifikationen, sondern um Wachstumsformen. Die Kristalle gehören der monoklin-prismatischen Klasse an. Wählt man die Tafelebene als (001), so ergibt sich das kristallographische Achsenverhältnis $a : b : c = 2,3067 : 1 : 1,1635$ mit dem Achsenwinkel $\beta = 109^\circ 34'$.

Wismuttriphenyl ist optisch positiv. Die optische Achsenebene steht senkrecht (010). n_α ist parallel der kristallographischen b -Achse, n_β fast senkrecht (001) (Abweichung 5°). $+2 V_{NaD} = 66^\circ \pm 2^\circ$; $+2 V_{\lambda = 436\mu\mu} = 80^\circ \pm 2^\circ$; $n_{D\alpha} = 1,753_{\pm 0,001}$; $n_{D\gamma} < 1,85$.

Die Dimensionen der innenzentrierten Elementarzelle sind: $a_0 = 26,74 \text{ \AA}$; $b_0 = 5,78 \text{ \AA}$; $c_0 = 20,44 \text{ \AA}$. Sie enthält acht Moleküle. Als wahrscheinlichste Raumgruppe wurde C_{2h}^8 gefunden. Die Parameter der Wismutatome sind: $x = 0,136$; $y = 0$; $z = 0,165$. Der Abstand von C_1 des Benzolringes vom Wismutatome beträgt nach den Ergebnissen der Fourieranalyse $2,30_{\pm 0,03} \text{ \AA}$. Die Benzolringe sind gegen (010) $59^\circ \pm 4^\circ$ um ihre Achse gekippt. Die Achse eines Benzolringes läuft parallel der kristallographischen a -Achse.

Arsentriphenyl kristallisiert triklin-pinakoidal in Nadeln und Tafeln. Die Kristalle zeigen nur die Formen $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$ und $\{111\}$.

Die Achsenwinkel und das Achsenverhältnis betragen: $\alpha = 80^\circ 9'$; $\beta = 128^\circ 28,5'$; $\gamma = 99^\circ 58'$; $a : b : c = 1,1042 : 1 : 1,2570$. Die Kantenlängen der primitiven Elementarzelle sind: $a_0 = 19,43 \text{ \AA}$; $b_0 = 17,72 \text{ \AA}$; $c_0 = 11,14 \text{ \AA}$. Der Elementarkörper enthält acht Moleküle.

Die Ebene der optischen Achsen bildet mit (010) einen Winkel von 66° – 68° . $2V_\alpha = 20^\circ$ – 30° . Für die Brechungsindizes wurden die Werte bestimmt: $n_{D\alpha} = 1,661_{\pm 0,001}$ und $n_{D\gamma} = 1,755_{\pm 0,001}$.

Antimontriphenyl kristallisiert ebenfalls triklin-pinakoidal. Die kristallographische Untersuchung ergab Übereinstimmung mit den Angaben von Groth. Die Kantenlängen des allseitig flächenzentrierten Elementarkörpers mit 16 Molekülen Inhalt sind:

$$a_0 = 15,22 \text{ \AA}; \quad b_0 = 21,87 \text{ \AA}; \quad c_0 = 19,43 \text{ \AA}.$$

Die Ebene der optischen Achsen liegt in (001). n_γ bildet mit der kristallographischen a -Achse einen Winkel von ca. 5° im negativen Drehsinn. $n_{D\alpha} = 1,700_{\pm 0,001}$, $n_{D\gamma} = 1,829_{\pm 0,001}$.

Die drei Phenyle sind also nicht isomorph. Nach den vorliegenden Messungen bestehen aber gewisse Zusammenhänge. Diese und die vollständige Strukturbestimmung sind einer späteren Arbeit vorbehalten.

Dem Direktor des Institutes für Mineralogie und Petrographie an der Universität Leipzig, Herrn Prof. Dr. K. H. Scheumann, danke ich für das mir bei der Durchführung der Arbeit bewiesene weitgehende Entgegenkommen.

Die Anregung zu dieser Arbeit stammt von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Schiebold. Er hat die Arbeit jederzeit gefördert, wofür ich ihm herzlichst danke.

Herrn Dr. Hentschel danke ich für die Hilfe bei den optischen Untersuchungen.

Eingegangen am 31. Dezember 1941.

Literaturverzeichnis.

1. A. Michaelis und A. Polis, Ber. dtsh. chem. Ges. **20** (1887) 55.
2. P. Pfeifer und Pietsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **37** (1904) 4620.
3. A. Michaelis und A. Marquardt, Liebigs Ann. Chem. **251** (1889) 323.
4. P. Pascal, C. R. Acad. Sci. Paris **1905**, 156.
5. P. Groth, Chemische Kristallographie, V, 274. Leipzig 1919.
6. La Coste und A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **201** (1880) 237.
7. A. Michaelis und A. Reese, Liebigs Ann. Chem. **321** (1902) 160.

8. E. Bergmann und W. Schütz, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 401.
 9. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, XVI, 828. Berlin 1933.
 10. A. Michaelis und A. Reese, Ber. deutsch. chem. Ges. **15** (1882) 2877.
 11. E. Krause und A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Berlin 1937.
 12. A. Michaelis und A. Reese, Liebigs Ann. Chem. **233** (1886) 42.
 13. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen **1**, Berlin 1935.
 14. E. Schiebold, Die Drehkristallmethode. Fortschr. Min., Krist. u. Petr. **11** (1927) 113.
 15. K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. (A) **123** (1929) 494.
 16. C. Neuburger, Gitterkonstanten, 1933; Z. Kristallogr. **86** (1933) 401.
 17. A. L. Patterson, Z. Kristallogr. **90** (1935) 517.
 18. C. A. Beevers und H. Lipson, Phil. Mag. (7) **17** (1934) 855.
-

Zur Struktur von K_2BeF_4 , Sr_2SiO_4 und Ba_2SiO_4 .

Von H. O'Daniel und L. Tscheischwili, Berlin-Dahlem.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zum Zwecke der Strukturaufklärung der Orthosilikate mit Hilfe von Modellsubstanzen, in deren Verfolg der Nachweis gelang, daß Na_2BeF_4 , $MgSiO_4$ und $\gamma-Ca_2SiO_4$ isotyp sind¹⁾, versuchten wir, ebenfalls für Sr_2SiO_4 und Ba_2SiO_4 Modelle zu finden und mit ihrer Hilfe deren Struktur zu erfassen; denn auch diese Substanzen fallen, gleich wie $\gamma-Ca_2SiO_4$, bei der synthetischen Darstellung nur in feinen Pulvern an und entzogen sich daher und wegen ihrer niedrigen Symmetrie bislang einer genaueren strukturellen Prüfung.

Nachdem seit längerer Zeit bekannt ist, daß $(NH_4)_2BeF_4 \cdot K_2SO_4$ -Struktur besitzt²⁾, war mit Sicherheit zu erwarten, auch auf Grund der schon früher festgestellten Isomorphieverhältnisse³⁾, daß bei der erwiesenen kristallchemischen Ähnlichkeit zwischen $(NH_4)^+$ und K^+ K_2BeF_4 ebenfalls K_2SO_4 -Struktur haben wird. Denn es lag nahe anzunehmen, daß K_2BeF_4 sich als Modellsubstanz für Ba_2SiO_4 erweisen würde, da bekanntlich K^+ und Ba^{2+} sich in natürlichen Mineralien auf Grund ihrer ähnlichen Ionenradien weitgehend isomorph vertreten. Darüber hinaus war es wahrscheinlich, daß Sr_2SiO_4 ebenso diesem Strukturtyp sich würde einordnen lassen, in logischer Anwendung der kristallchemischen Diagonalregel.

Zum Zwecke einer weitgehenden röntgenographischen Untersuchung stellten wir uns Einkristalle von K_2BeF_4 in ähnlicher Weise aus den berechneten Mengen von $Be(OH)_2$ und K_2CO_3 in Flußsäure her, wie früher schon das entsprechende Na -Salz⁴⁾. Nach der Umkristallisation aus Wasser erhielten wir gut ausgebildete, nach der Basis sehr dünne, scheinbar hexagonale Kristalle von etwa 1 qmm Größe. Ganz ähnliche Kristalle erhielten zuerst Berzelius⁵⁾, später C. Marignac⁶⁾ und andere, die durch Vermessung deren rhombisch-bipyramidale Symmetrie mit pseudohexagonalem

1) H. O'Daniel und L. Tscheischwili, Z. Kristallogr. (A) 103 (1941) 178—185; 104 (1942) 124—141.

2) R. Hultgren, Z. Kristallogr. (A) 88 (1934) 233—237.

3) Gmelins Handbuch anorg. Chem. 8. Aufl. 1930, Bd. Beryllium, 173.

4) A. a. O.

5) J. J. Berzelius, Lehrb. Chemie, 1826, Bd. II, 688.

6) C. Marignac, Ann. Chem. Phys. (4) 30, 1873.

Habitus feststellten. Außer den von Marignac¹⁾ beobachteten Flächen $\{001\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{112\}$ und $\{021\}$ erhielten wir an den entsprechenden Kristallen noch $\{011\}$. Da die Qualität der Flächen selbst an unseren Kristallen ziemlich mangelhaft war, möchten wir wegen der dadurch bedingten Streuung der vermessenen Winkelwerte darauf verzichten, sie hier aufzuführen.

Die Drehkristallaufnahmen mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung um die drei kristallographischen Achsen ergaben die Werte:

$$a = 5,69_{\pm 3}; \quad b = 9,89_{\pm 4}; \quad c = 7,27 \pm 0,01.$$

Das Achsenverhältnis ist $a:b:c = 0,5752:1:0,7350$, gegenüber dem von Marignac angegebenen mit $0,5708:1:0,7395$. Bei $Z = 4$ (in Analogie zu $(NH_4)_2BeF_4$) beträgt das Molekularvolumen 102,25.

Schon dieses Ergebnis und die bereits früher erwähnten Isomorphieverhältnisse zeigen mit Sicherheit, daß K_2BeF_4 Isotypie mit der K_2SO_4 -Struktur aufweist. Besonders anschaulich wird dies noch durch den Vergleich der beiden Debye-Diagramme und deren Indizierungen, die wir in

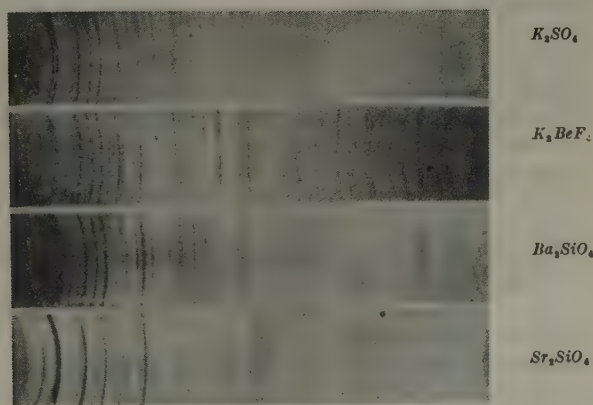


Fig. 1. Pulveraufnahmen $Cu_{K\alpha}$. Kameradurchmesser 57,3 mm.

Fig. 1 und in Tabelle I wiedergeben, wobei notwendigerweise die auftretenden Reflexe den Auslöschungsgesetzen der Raumgruppe D_{2h}^{18} genügen.

Kann nun schon die Übereinstimmung der Debye-Diagramme von K_2SO_4 und von K_2BeF_4 sowohl der Linienanzahl, wie deren Intensität nach als sehr weitgehend bezeichnet werden, so ergibt ein Vergleich der

1) Siehe auch P. Groth, Chem. Krist. Bd. 1, 341.

K_2SO_4				K_2BaF_4				
Int.	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	hkl	Int.	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	hkl	
—	—	—	—	—	—	—	—	1
s.	10° 46,2'	0,03492	111	—	—	—	—	2
s.	12° 4,2'	0,04373	002	—	—	—	—	3
s. s.	13° 13,2'	0,05230	121	m. s.	13° 34,2'	0,05505	121	4
s. s. s.	14° 25,5'	0,06206	031	—	—	—	—	5
m. st.	14° 58,5'	0,06677	112	m. st.	15° 22,5'	0,07030	112	6
st	15° 34,5'	0,07209	200	st.	15° 55,5'	0,07528	200	7
s. s. s. verw.	16° 42'	0,08258	122	s. s. s. verw.	17° 17,1'	0,08828	122	8
—	—	—	—	—	—	—	—	9
m. s.	18° 2,1'	0,09585	220	m.	18° 29,1'	0,10053	220, 032	10
m.	18° 38,1'	0,10211	013	—	—	—	—	11
s.	18° 59,1'	0,10583	221	s. st.	19° 26,1'	0,11072	221	12
s. s. s.	19° 50'	0,11510	202	m.	20° 14,4'	0,11969	202	13
m.	20° 29,9'	0,12263	141	m. st.	20° 59,4'	0,12830	141	14
—	—	—	—	—	—	—	—	15
m. st.	21° 50,7'	0,13846	222	m. st.	22° 23,7'	0,14515	222, 123	16
s.	22° 44,7'	0,14949	033	m.	23° 23,7'	0,15766	033	17
—	—	—	—	—	—	—	—	18
s. s.	23° 29,7'	0,15894	051	m. s.	24°	0,16543	051	19
m. s.	24° 18'	0,16934	004	m. st.	24° 48'	0,17594	004, 133	20
s.	24° 45'	0,17528	151, 241	m. st.	25° 21,3'	0,18338	151, 311, 241	21
s. s.	25° 48,3'	0,18950	223, 104	—	—	—	—	22
—	—	—	—	s.	26° 33,3'	0,19987	321	23
s. s.	26° 15,3'	0,19570	114, 321	m. s.	26° 57,6'	0,20554	114, 024	24
—	—	—	—	—	—	—	—	25
m. s.	27° 18,6'	0,21052	060, 124	m. st.	27° 48,6'	0,21776	060	26
m. s.	27° 36,6'	0,21479	330	—	—	—	—	27
—	—	—	—	s. s. s.	28° 3,9'	0,22133	124	28
s. s.	28° 15,9'	0,22426	331	—	—	—	—	29
s. s.	28° 32,9'	0,22839	251	s. s.	29° 3,9'	0,23601	251	30
—	—	—	—	m. s.	29° 25,2'	0,24129	161	31
m.	29° 28,2'	0,24204	204, 053	s. s. s.	30° 10,2'	0,25258	204, 134, 053	32
—	—	—	—	s. s. s.	30° 43,2'	0,26097	062, 214	33
—	—	—	—	m. s.	31° 40,8'	0,27580	044	34
—	—	—	—	s. s.	32° 13,8'	0,28443	015	35
—	—	—	—	—	—	—	—	36
—	—	—	—	m. st.	32° 57'	0,29583	144	37
—	—	—	—	—	—	—	—	38
—	—	—	—	m.	33° 47,1'	0,30923	071	39
—	—	—	—	m. s.	34° 30'	0,32008	125	40

1) Von etwa $\vartheta = 35^\circ$ ab fortlaufend tabelliert.

belle I¹).

	Ba_2SiO_4					Sr_2SiO_4			
	Int.	θ	$\sin^2 \theta$	hkl		Int.	θ	$\sin^2 \theta$	hkl
1	s. s. s.	8° 41,4'	0,02283	020		s. s.	9° 6,3'	0,02504	020
2	st.	10° 35,7'	0,03381	111		m. s.	11° 3,3'	0,03677	111
3	s. verw.	11° 53,7'	0,04249	002		s. s. s. verw.	12° 21,3'	0,04578	002
4	st.	13° 5,7'	0,05133	121		m. st.	13° 36,6'	0,05537	121
5	s.	14° 21'	0,06143	031		m. s.	15° 3,6'	0,06751	031
6	st.	14° 51'	0,06568	112		—	—	—	—
7	s. st.	15° 30'	0,07142	200		s. st.	15° 57,6'	0,07561	200
8	s.	16° 45'	0,08306	122		—	—	—	—
9	—	—	—	—		s.	17° 39,9'	0,09208	211
10	m. s.	17° 54'	0,09447	220		—	—	—	—
11	—	—	—	—		m. s.	19° 0,9'	0,10616	013
12	m. st.	18° 51'	0,10439	221		st.	19° 39,9'	0,11325	221, 041
13	s. s. verw.	19° 36'	0,11253	202		s.	20° 25,2'	0,12173	202
14	m. st.	20° 12,3'	0,11929	141		m.	21° 19,2'	0,13219	141
15	—	—	—	—		s.	22° 13,2'	0,14301	231
16	m. st.	21° 42,3'	0,13677	222		m.	22° 34,2'	0,14731	222, 042
17	s.	22° 30,3'	0,14651	033		—	—	—	—
18	—	—	—	—		s. s. s.	23° 58,5'	0,16511	142
19	m.	23° 6,4'	0,15402	051		m. s.	24° 22,5'	0,17033	051
20	m. s.	24° 6'	0,16556	004		m.	25° 4,5'	0,17962	004
21	m.	24° 33,6'	0,17276	151		m.	25° 46,8'	0,18916	151
22	s. s. s.	25° 36,6'	0,18684	223		—	—	—	—
23	m. st.	26° 6,6'	0,19369	321		m. s.	26° 58,8'	0,20582	321
24	—	—	—	—		—	—	—	—
25	—	—	—	—		m.	27° 44,1'	0,21658	302
26	m. st.	27° 9'	0,20632	060		m. st.	28° 32,1'	0,22819	060
27	s.	27° 21,9'	0,21128	330		—	—	—	—
28	—	—	—	—		—	—	—	—
29	—	—	—	—		—	—	—	—
30	m.	28° 18,9'	0,22498	251, 322		m.	29° 41,1'	0,24526	251
31	s.	28° 54,9'	0,23379	161		s.	30° 35,4'	0,25897	161, 053
32	—	—	—	—		—	—	—	—
33	s.	29° 51,9'	0,24786	062		s. s. s.	31° 29,4'	0,27284	062
34	—	—	—	—		s.	32° 2,4'	0,28144	044
35	—	—	—	—		—	—	—	—
36	m.	31° 7,2'	0,26712	162		—	—	—	—
37	—	—	—	—		m. s. verw.	33° 17,7'	0,30134	144, 400
38	s.	32° 7,2'	0,28269	115		—	—	—	—
39	s.	32° 37,2'	0,29059	071		—	—	—	—
40	s. s.	33° 7,5'	0,29863	125		m. st.	34° 45'	0,32489	125

Tabelle I

K_2SO_4				K_2BeF_4			
Int.	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	hkl	Int.	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	hkl
				m. st.	35° 35,4'	0,33872	262
				s. verw.	36° 23,7'	0,35206	314
				m.	37° 6'	0,36387	352
				m.	38° 3'	0,37990	225
				m. s.	39° 3,3'	0,39700	064, 073
				m. st.	39° 30'	0,40460	006
				s. s. s.	40° 24'	0,42007	106
				s. s. s.	41° 15'	0,43473	055
				m.	42° 15,9'	0,45236	315
				m. s.	43° 6'	0,46686	325
				m.	43° 30,8'	0,47407	404

Aufnahmen von K_2BeF_4 einerseits, und von Ba_2SiO_4 sowohl, wie von Sr_2SiO_4 andererseits, daß sie, bis auf die Dimensionsunterschiede und auf eine Reihe höher indizierter Reflexe, praktisch vollständig übereinstimmen (Fig. 1 und Tabelle I).

Das Ba_2SiO_4 -Präparat wurde aus den berechneten Mengen $BaCO_3$ und Quarzmehl nach einer von P. Eskola¹⁾ gegebenen Vorschrift durch einstündiges Erhitzen des gut gemahlenden und durchgemischten Pulvers bei 1650° im Tammann-Ofen erhalten²⁾. Die gesinterte Masse wurde nach erneutem Mahlen wiederholt erhitzt, bis mikroskopisch das Präparat fast vollkommen einheitlich war und die von Eskola angegebene Lichtbrechung zeigte. — In ähnlicher Weise stellten wir das Sr_2SiO_4 aus $SrCO_3$ und Quarzmehl bei 1600° dar; die Substanz erwies sich als optisch einheitlich.

1) P. Eskola, Amer. J. Sci. IV, 1922, 331—375.

2) Wir sind Herrn Kollegen A. Dietzel sehr dankbar für die Herstellung des Präparates.

(Fortsetzung.)

Ba_2SiO_4				Sr_2SiO_4			
Int.	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	hkl	Int.	ϑ	$\sin^2 \vartheta$	hkl
m.	34° 33,5'	0,32176	072	m. s.	36° 18,3'	0,35137	304
s.	35° 16,5'	0,33350	314	s.	37° 21,3'	0,36815	431
m.	36° 7,8'	0,34765	431	m. s.	37° 51,3'	0,37658	172
s.	36° 55,8'	0,36101	271	m. s. verw.	39° 24,6'	0,50305	006
m.	37° 49,8'	0,37617	081, 440	m. s.	40° 15,9'	0,41777	081
m. s.	38° 16,8'	0,38380	413	m. s. verw.	41° 3,9'	0,43154	272
s. s.	38° 53,1'	0,39409	272, 181	m.	43° 46,2'	0,47854	510, 206
m. s.	39° 41,1'	0,40777	082, 362	m.	44° 37,5'	0,49347	281
m. s.	40° 56,1'	0,42930	433	m.	45° 16,5'	0,50480	443, 046, 452
m. s.	41° 35,5'	0,44068	370, 136	s. verw.	46° 19,8'	0,52321	091
m.	42° 11,5'	0,45109	404, 371	s.	47° 34,8'	0,54497	191
m. s.	43° 47,7'	0,47898	282, 521	m. s. verw.	49° 35,1'	0,57967	513, 316
m. s.	44° 35,7'	0,49292	512, 460	s. s. s.	51° 17,4'	0,60889	355, 175
s.	45° 17,7'	0,50515	092	m. s.	52° 38,7'	0,63186	066, 336, 463
s.	46° 20,7'	0,52346	453	s.	54° 9'	0,65699	472
s. s.	46° 57'	0,53400	462, 306	s.	55° 36'	0,68080	600
s. s.	47° 33'	0,54445	513	s.	57° 6,3'	0,70502	620
s. verw.	48° 39,3'	0,56361	523	s. s.	57° 42,3'	0,71355	473, 076
s. verw.	49° 12,3'	0,57311	0 10 0	m. s.	58° 33,6'	0,72627	602, 157
m. s.	52° 33,6'	0,63040	552	s.	59° 30,6'	0,74254	118, 028
s. s. s.	53° 12,6'	0,64120	600	s. s.	60° 36,9'	0,75917	515
m. verw.	54° 36,6'	0,66460	620				
m.	56° 51,9'	0,70120	375				
m. s.	58° 49,2'	0,73195	474, 138				

Ähnlich, wie bereits in einer früheren Arbeit¹⁾, gelang es uns, mit Hilfe der durchindizierten K_2BeF_4 -Aufnahme eine erschöpfende Indizierung der Aufnahmen von Ba_2SiO_4 und von Sr_2SiO_4 zu erreichen, indem die Netzebenen ($h\ 0\ 0$), ($0\ k\ 0$) und ($0\ 0\ l$) sich auf Grund der großen Ähnlichkeit der drei Diagramme leicht ausscheiden ließen und damit die Gitterkonstanten in erster Näherung festgelegt waren; diese wurden dann durch eine exakte Fehlerverteilung im Näherungsverfahren verbessert. Dabei entsprechen selbstverständlich die auftretenden Reflexe auch hier der Raumgruppe D_{2h}^{16} .

Wir erhielten so als Dimensionen des Elementarkörpers

für Ba_2SiO_4 : $a = 5,7_6 \pm 2$; $b = 10,1_7 \pm 5$; $c = 7,5_6 \pm 3$.

Das Achsenverhältnis beträgt $a : b : c = 0,5666 : 1 : 0,7442$.

Das spez. Gewicht bestimmten wir pyknometrisch zu 5,419

1) H. O'Daniel und L. Tscheischwili, Z. Kristallogr. (A) 104 (1942) 124—141.

(bei 23° in Xylol¹⁾; R. Nacken²⁾ gibt einen Wert von 5,08). Die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle errechnet sich zu $Z = 3,94 = \text{rund } 4$. Das Molekularvolumen beträgt 110,6.

für Sr_2SiO_4 : $a = 5,59 \pm 3$; $b = 9,66 \pm 5$; $c = 7,262 \pm 1$.

Das Achsenverhältnis beträgt $a : b : c = 0,5787 : 1 : 0,7512$. Das spez. Gewicht bestimmten wir pyknometrisch zu 4,506 (bei 21° in Wasser; R. Nacken gibt einen Wert von 4,26, Stein sogar von nur 3,84³⁾). Die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle errechnet sich zu $Z = 3,99 = \text{rund } 4$. Das Molekularvolumen beträgt 98,22.

Es ist also offensichtlich, daß sowohl Sr_2SiO_4 , wie Ba_2SiO_4 isotyp sind mit K_2SO_4 , und daß K_2BeF_4 als Modellsubstanz der beiden Orthosilikate anzusprechen ist⁴⁾.

Uns interessierte nun schließlich noch, wie weit Sr_2SiO_4 und Ba_2SiO_4 miteinander isomorph sind, d. h. ob zwischen diesen beiden Substanzen lückenlose Mischkristallbildung eintritt.

Zu diesem Zwecke stellten wir uns drei Präparate verschiedener molprozentualer Zusammensetzung aus den Gemischen der Karbonate und Quarzmehl bei etwa 1600° her, und zwar im Verhältnis 60 % Ba_2SiO_4 + 40 % Sr_2SiO_4 , 50 % Ba_2SiO_4 + 50 % Sr_2SiO_4 und 30 % Ba_2SiO_4 + 70 % Sr_2SiO_4 . Da bei der nahen Übereinstimmung der Gitterdimensionen eine möglichst weitgehende Auflösung der Röntgenaufnahmen angestrebt werden mußte, um zu einem eindeutigen Resultat zu kommen, wählten wir hierzu die Seemann-Bohlin-Methode. Die Aufnahmen wurden in einer Kamera mit dem Radius 85,0 mm mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ (27 mA, 38 KV) in ca. siebenstündiger Belichtungszeit hergestellt (Fig. 2). Sie beweisen eindeutig, daß eine echte Mischkristallbildung vorliegt und es sich nicht um eine mechanische Mischung der beiden reinen Substanzen handelt. Die Interferenzlinien erleiden, entsprechend dem Vegardschen Additivitätsgesetz, eine kontinuierliche Verschiebung. Die mit Hilfe der (200), (060) und (004)-Interferenzen berechneten Zelldimensionen betragen:

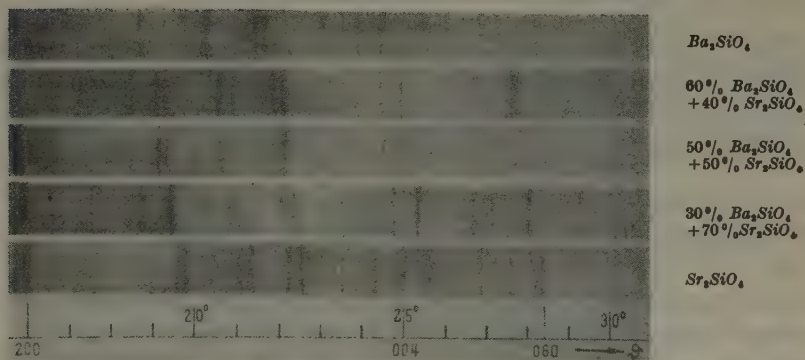
1) da Ba_2SiO_4 in Wasser noch eine geringe hydraulische Reaktion zeigt, vielleicht durch die für das große Ba^{2+} schon wieder zu niedrige BaO_9 - und BaO_{10} -Koordination, die nicht mehr ganz zwanglos ist.

2) R. Nacken, Z. anorg. Chem. 203 (1932) 334.

3) R. Nacken, a. a. O. Stein, Lando't-Börnstein, 5. Aufl. I, 310.

4) Eine Anmerkung V. M. Goldschmidts in Geochem. Verteilungsges. VIII, 130, bleibt zwar formal richtig, erfährt jedoch durch unsere Feststellungen eine gewisse Korrektur: K_2BeF_4 ist zwar nicht das „Modell“ für K_2SO_4 selbst, doch mit ihm isotyp.

		a	b	c
	Ba_2SiO_4	5,76	10,17	7,56
mit 60 %	» {	gef. 5,70	9,94	7,44
		ber. 5,692	9,966	7,44
mit 50 %	» {	gef. 5,68	9,91	7,41
		ber. 5,675	9,915	7,41
mit 30 %	» {	gef. 5,64	9,80	7,35
		ber. 5,641	9,813	7,35
	Sr_2SiO_4	5,59	9,66	7,26

Fig. 2. Seemann-Bohlin-Aufnahmen $Cu_{K\alpha}$. Kameradurchmesser 170 mm.

Wir zögern nicht, auf Grund dieses Befundes eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen Ba_2SiO_4 und Sr_2SiO_4 festzustellen.

In diesem Zusammenhang erscheint es uns nicht uninteressant, zum Zwecke einer kristallchemischen Diskussion einmal die bisher bekannt gewordenen Substanzen mit K_2SO_4 -Struktur tabellarisch zusammenzustellen:

	a	b	c	$a : b : c$
K_2SO_4	5,73	10,01	7,42	0,5724 : 1 : 0,7413
$(NH_4)_2SO_4$	5,98	10,62	7,78	0,5631 : 1 : 0,7326
Rb_2SO_4	5,97	10,43	7,81	0,5724 : 1 : 0,7488
Cs_2SO_4	6,24	10,92	8,22	0,5714 : 1 : 0,7527
K_2SeO_4	6,02	10,40	7,60	0,5789 : 1 : 0,7308
K_2CrO_4	5,92	10,40	7,61	0,5692 : 1 : 0,7317
Rb_2CrO_4	6,288	10,704	7,983	0,5875 : 1 : 0,7458
Cs_2CrO_4	6,226 ? ¹⁾	11,135	8,363	0,5591 : 1 : 0,7510
K_2BeF_4	5,69 ₃	9,89 ₆	7,26	0,5752 : 1 : 0,7350
$(NH_4)_2BeF_4$	5,8	10,2	7,5	0,5686 : 1 : 0,7353
Sr_2SiO_4	5,59	9,66	7,26	0,5787 : 1 : 0,7512
Ba_2SiO_4	5,76	10,17	7,56	0,5666 : 1 : 0,7442

1) Der a -Wert dürfte schwerlich richtig sein: J. J. Miller, Z. Kristallogr. (A) 99 (1938) 32—37.

Danach und sowohl nach den kristallographisch bestimmten Achsenverhältnissen, wie nach den z. T. bereits bekannten Isomorphieverhältnissen ist mit weitgehender Sicherheit zu erwarten, daß auch

$(NH_4)_2SeO_4$	mit $a : b : c = 0,5335 : 1 : 0,7499$,
Rb_2SeO_4	mit $a : b : c = 0,5708 : 1 : 0,7386$,
Cs_2SeO_4	mit $a : b : c = 0,5700 : 1 : 0,7424$,
Tl_2SO_4	mit $a : b : c = 0,5555 : 1 : 0,7328$,
Tl_2SeO_4	mit $a : b : c = 0,5551 : 1 : 0,7243$,
K_2MnO_4	mit $a : b : c = 0,5681 : 1 : 0,7362$,

Rb_2BeF_4 , Cs_2BeF_4 und andere ähnliche Substanzen sich diesem Strukturtyp zuordnen werden. Nachdem von $(NH_4)_2SeO_4$ sowohl eine rhombische, wie eine monokline Modifikation bekannt ist¹⁾, welche letztere mit dem strukturell bereits untersuchten $(NH_4)_2CrO_4$ ²⁾ zum wenigsten isotyp sein dürfte:

$$(NH_4)_2CrO_4: a : b : c = 1,9616 : 1 : 1,2217, \quad \beta = 115^\circ 13';$$

$$(NH_4)_2SeO_4: a : b : c = 1,8900 : 1 : 1,1987, \quad \beta = 115^\circ 29',$$

möchten wir glauben, daß es auch noch von $(NH_4)_2CrO_4$ eine bisher unbekannte, rhombische Modifikation geben wird, die strukturell sich dem K_2SO_4 -Typ zugehörig erweisen wird.

Die dem K_2SO_4 -Typ sich zuordnenden Verbindungen zeichnen sich also kristallchemisch offensichtlich gegenüber den übrigen Verbindungen vom Formeltyp A_2BX_4 dadurch aus, daß einerseits in dem Radikal-Anion $[BX_4]^{2-}$ ein besonders kleines Zentral-Kation B hoher elektrischer Feldwirkung vorliegt, das sich entsprechend koordinativ mit vier Anionen tetraedrisch umgibt; andererseits ist das Kation A besonders groß, etwa größer als 1,2 Å, so daß seine gitterenergetische Absättigung nur in einer hohen Koordination stattfinden kann, wie hier in einer AX_9 - und AX_{10} -Koordination³⁾. Jedenfalls erlaubt die Größe von A energetisch nicht mehr eine 6-Koordination und damit nicht mehr den $S\ 1_2$ -Olivin-Typ. Dementsprechend liegt auch das Radikal-Anion $[BX_4]^{2-}$ im Gitter als isolierte „Insel“ vor; das Molekularvolumen wird in weitaus größerem Maße von der Größe von A mitbestimmt als im $S\ 1_2$ -Typ. Das im Vergleich mit der Olivin-Struktur weiltumige Gitter des K_2SO_4 -Typs erlaubt den Einbau verschieden großer Kationen A ohne besondere, unsymmetrische Gitterverzerrungen, so daß hier die Pulveraufnahmen der verschiedenen Sub

1) P. Groth, Chem. Krist. Bd. 2, 355.

2) D. J. Bujor, Z. Kristallogr. 78 (1931) 1—15.

3) Vgl. auch H. O'Daniel, Zement 80 (1941) 540—545.

stanzen eine augenfällig größere Ähnlichkeit untereinander aufweisen als die der Substanzen des $S\ 1_2$ -Typs.

Aus den angeführten Gründen erscheint es uns nicht sehr wahrscheinlich, daß β - $NaCaPO_4$, der sogenannte β -Rhenanit, ebenfalls K_2SO_4 -Struktur haben soll¹⁾. Die auf Grund der Ähnlichkeit der Pulveraufnahmen dieser Substanz mit einer solchen von K_2SO_4 ausgewerteten Debye-Diagramme ergeben nach diesen Autoren die Gitterkonstanten $a = 5,20$, $b = 10,09$, $c = 6,87$ Å und ein Achsenverhältnis $a:b:c = 0,516:1:0,680$. Schon diese Werte passen durchaus schlecht in die Reihe der übrigen Substanzen des $H\ 1_6$ -Typs. Der von Klement und Dihn gegebenen Tabelle I entnehmen wir aber außerdem, daß die von ihnen gewählten Indizierungen nicht den Auslöschungsgesetzen der Raumgruppe D_{2h}^{16} genügen. Eine solche Indizierung ist daher zu verwerfen, bzw. nicht in der Lage, das Vorliegen des $H\ 1_6$ -Typs zu beweisen. Im Gegenteil. Es ist also noch lange nicht nur mit der Ähnlichkeit zweier Pulveraufnahmen allein getan zum Beweis einer Isotypie (eine solche Ähnlichkeit liegt allerdings in gewisser Weise vor), es müssen auch alle übrigen Befunde sich in die Beweisführung einpassen. Und hier sind es schließlich und nicht zuletzt die oben skizzierten kristallchemischen Überlegungen, die den K_2SO_4 -Typ für β - $NaCaPO_4$ zum wenigsten unwahrscheinlich machen. Eine solche Wahrscheinlichkeit wäre höchstens für eine Substanz wie etwa $KSrPO_4$ gegeben.

Wir werden in Kürze in anderem Zusammenhang auf die Gesetzmäßigkeiten zu sprechen kommen, die das Auftreten bestimmter Strukturtypen bei Verbindungen des Formeltyps A_2BX_4 nach unseren bisherigen Erfahrungen zu bestimmen scheinen.

Berlin-Dahlem, den 22. Dezember 1941.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Eingegangen am 27. Dezember 1941.

1) R. Klement und P. Dihn, Z. anorg. allgem. Chem. **240** (1938) 40—49. Übrigens wurden sowohl die Struktur, wie erst recht die Gitterkonstanten von K_2SO_4 wesentlich früher als 1938 bestimmt.

Über die Umwandlung des Titandioxyds.

Von F. Schoßberger, Außig.

1. Einleitung	358
2. Hydrolysenversuche	360
3. Gitterkonstanten, Dichtemessungen, Glühverlustbestimmungen und Analysen.	362
4. Die Elementarzelle des fehlgeordneten Kristalls	366
5. Die photosensibilisierende Wirkung von Titandioxyd	370
6. Zusammenfassung	374

1. Einleitung.

Von den in der Natur vorkommenden 3 Modifikationen des Titandioxyds ist bekannt, daß sich Anatas und Brookit bei höheren Temperaturen in Rutil umwandeln. Die Umwandlungsgeschwindigkeit von natürlichem Brookit zu Rutil nimmt, nach einer Untersuchung von A. Schröder¹⁾, erst bei etwa 650° C meßbare Werte an, während für die monotrope Umwandlung von natürlichem Anatas zu Rutil die Temperatur von 915° C gefunden wurde. A. Brammall und H. F. Harwood²⁾ fanden, mit Hilfe von Quarz als »geologisches Thermometer« im Dartmoor-Granit, die obere Grenze des Stabilitätsgebietes von Anatas wohl tiefer als für Rutil, aber höher als für Brookit.

Für das natürliche Vorkommen ist es ferner bemerkenswert, daß diese drei Kristallarten ohne nähere Beziehung zueinander manchmal zusammen angetroffen werden³⁾ und der Rutil dort vermutlich nicht durch thermische Umwandlung entstanden sein kann. Zum Verständnis dieser Tatsache ist bereits durch O. F. Bollnow⁴⁾ darauf hingewiesen worden, daß die Gitterenergien der beiden Kristallarten Anatas und Rutil bis auf 1/2% übereinstimmen.

Über die Synthese des Titandioxyds geht aus älteren Arbeiten⁵⁾ her-

1) A. Schröder, Z. Kristallogr. **67** (1928) 485—542.

2) A. Brammall u. H. F. Harwood, Min.Mag. **21** (1927) 205—220.

3) P. Niggli, Lehrb. Mineralogie 2. Aufl. Berlin 1926.

4) O. F. Bollnow, Z. Physik **28** (1925) 741—759.

5) P. Hautefeuille, Ann. Chim. Physique **4** (1865) 129. A. Daubrée, C. R. Acad. Sci. Paris **29** (1849) 227.

vor, daß Anatas zwischen 650° und 750° C, Brookit zwischen 800° und 1040° C und Rutil über 1040° C stabil sein sollten¹⁾.

K. Chudoba, W. Wisfeld und H. Rheinbold²⁾ konnten jedoch zeigen, daß durch die Umsetzung von Titantetrachlorid mit Sauerstoff schon von 650° bis 750° C Rutil gebildet wird. Aus der thermischen Analyse des Systems $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ schloß E. Junker³⁾ auf eine Umwandlung Brookit-Rutil oberhalb von 1300° C.

Schließlich unterscheiden N. Parravano und V. Cagliotti⁴⁾ bezüglich der Umwandlung zu Rutil zwei Arten von Oxyden, die durch Hydrolyse aus schwefelsauren Titanlösungen erhalten werden können: Solche bei denen das Anatasgitter schon unterhalb 850° C in Rutil übergeht und solche die auch durch zweistündiges Erhitzen auf 950° C das unveränderte Röntgendiagramm des Anatas aufweisen. Offenbar führt die Auflösung von TiO_2 in Schwefelsäure zu keiner reinen Lösung und es hat den Anschein, als ob sich hier Ti^{+4} und SO_4^{--} -Ionen neben kolloidalen Komplexen zwischen TiO_2 und H_2SO_4 das Gleichgewicht halten^{4) 5)}. Als Folgerung aus dieser Beobachtung haben N. Parravano und V. Cagliotti^{4) 6)} eine Stabilisierung des Anatasgitters durch eingelagertes SO_3 angenommen.

Die Kristallstrukturen der drei Modifikationen des Titandioxyds sind einander insofern ähnlich, als das Ti^{+4} -Ion in erster Nachbarschaft immer so von 6 Sauerstoffionen umgeben wird, daß mehr oder minder verzerrte Sauerstoff-Koordinations-Oktaeder entstehen. Im Anatasgitter sind die einzelnen Sauerstoffoktaeder durch 4 gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Im Kristallgitter des Brookits sinkt die Anzahl der gemeinsamen Oktaederkanten auf 3, um schließlich im Gitter des Rutils auf 2 abzufallen. Bezüglich der Stabilitätsverhältnisse derartiger Ionengitter gilt eine Regel von L. Pauling⁷⁾, nach welcher durch das Auftreten gemeinsamer Kanten

1) Diese Versuche sind kürzlich durch A. W. Pamfilow und J. G. Iwantschewa, J. Chim. gén. (russ.) **10** (1940) 736—744 widerlegt worden.

2) K. Chudoba u. W. Wisfeld, Zbl. Min. Geol. **1933**, 323; H. Rheinbold u. W. Wisfeld, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 375.

3) E. Junker, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936) 97—111.

4) N. Parravano u. V. Cagliotti, Gazz. chim. Ital. **64** (1934) 429—450.

5) A. Gutbier, B. Ottenstein u. E. Leuthen, Z. anorg. allg. Chem. **162** (1927) 87—100; H. B. Weiser u. M. O. Milligan, J. phys. Chem. **38** (1934) 513—519; A. W. Hixson u. J. D. Stetkewicz, Ind. Engng. Chem. **32** (1940) 1009—1014.

6) N. Parravano, La Chimica e l'Industria **20** (1938) 1—7; N. Parravano, Riunione intern. Phys. Chem. Biol. Paris 1934, Ref. Angew. Chem. **51** (1936) 131.

7) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1010; **49** (1927) 165; Z. Kristallogr. **67** (1928) 377; **73** (1930) 97.

(und gemeinsamer Flächen) an Anionenpolyedern die Stabilität der Struktur herabgesetzt wird. Der Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn der Ionenradienquotient des Polyeders sich in der Nähe der unteren Stabilitätsgrenze befindet. Die Stabilitätsgrenzen des Rutiltyps sind nach den Untersuchungen von V. M. Goldschmidt und Mitarbeitern¹⁾, zwischen Radienverhältnissen von 0,43—0,67 anzunehmen. Für den Fall des Titan-dioxyds liegt das Verhältnis der Radien Anion: Kation bei 0,48.

Man sollte daher erwarten, daß von den drei Kristallarten Anatas die instabilste Modifikation bildet und Brookit und Rutil mit steigenden Stabilitäten in diese Reihe eingeordnet werden können²⁾. Diese Erwartung wird, wie oben gezeigt werden konnte, durch die Untersuchung der Umwandlungsintervalle mancher Anataspräparate nicht ganz bestätigt, da der Anatas sich oft scheinbar stabiler als Brookit erweist.

Da ferner die Bestimmung der Stabilitätsbereiche der einzelnen Modifikationen je nach Herkunft und Vorgeschichte der verschiedenen Substanzen zu verschiedenen Ergebnissen führte, schien es aussichtsreich, die Annahme einer Stabilisierung des Anatasgitters durch Fremdionen mit Hilfe von Röntgen- und Dichtemessungen zu prüfen.

2. Hydrolysenversuche.

Zur Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Ausbildung einer bestimmten Kristallstruktur des ausfallenden Hydrolysates stand eine technische schwefelsaure Titanlösung zur Verfügung, wie sie bei der großtechnischen Herstellung von Titandioxydpigmenten anfällt. Die Bereitung dieser Lösung geschah durch Aufschluß von Ilmenit ($FeTiO_3$) mit konzentrierter Schwefelsäure, Verdünnen, Absitzenlassen und Zentrifugieren vom Ungelösten. Nach einer Reduktion des gelösten Eisens und Zugabe von Wasser oder konzentrierter Schwefelsäure wurden so Titanlösungen mit wechselnden Konzentrationen hergestellt.

Zur Darstellung salzsaurer Titanlösungen ist ferner weitgehend gereinigtes und wiederholt destilliertes Titan-tetrachlorid unter Rühren in Salzsäure eingetragen und dann durch Zusatz von Säure oder Wasser eine Reihe verschiedener Konzentrationen hergestellt worden.

Die Hydrolyse der Lösungen geschah durch dreistündiges Erhitzen beim Siedepunkt und nachfolgendes Filtrieren und Waschen des Hydrolysats. Schließlich wurde das eisenfreie Hydrolysat 3 Stunden bei 300° C

1) V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde u. W. Zachariasen, *Geochem. Verteilungsges.* Oslo 1926.

2) O. Hassel, *Kristallchemie*, S. 46, Leipzig 1934.

getrocknet und zur Untersuchung des Umwandlungsintervalls je eine Stunde lang im elektrischen Ofen auf verschieden hohe Temperaturen vorerhitzt.

Rein qualitativ ergab sich zunächst folgendes Bild.

a) Schwefelsaure Titanlösungen lieferten, wie immer die Hydrolysenbedingungen gewählt wurden, ein Hydrolysat, das röntgenographisch Anatas vorstellte. Dieser Anatas wandelt sich, in Übereinstimmung mit den Befunden von N. Parravano und V. Cagliotti¹⁾ je nach den Konzentrationsbedingungen bei der Hydrolyse, zwischen 600° und 1000° C in Rutil um. Eine Alterung der gefällten Hydrolysate bewirkt eine Verschiebung des Umwandlungsintervalles nach höheren Temperaturen, ebenso kann durch geringe Zusätze von Schwefelsäure abspaltenden Stoffen zum Hydrolysat der Umwandlungspunkt auf 1100° und über 1200° verschoben werden. Ein Gehalt an Fe^{++} der Hydrolysenlösung ist ohne Einfluß auf das Umwandlungsintervall des daraus gefällten Anatashydrolysates²⁾, da das Eisen aus dem Niederschlag ausgewaschen werden kann.

b) Salzsäure Titanlösungen liefern in weiten Konzentrationsbereichen Rutil als Produkt der Hydrolyse. Fügt man jedoch einer salzsäuren Titanlösung mit 1,0 Mol TiO_2 und 0,6 Mol HCl pro Liter steigende Mengen Schwefelsäure zu, so enthalten die ausfallenden Hydrolysate steigende Mengen Anatas. Werden die mit H_2SO_4 versetzten salzsäuren Titanlösungen in frisch vorbereitetem Zustande, wie oben beschrieben, der Hydrolyse unterworfen, so zeigen die Röntgendiagramme der Hydrolysate, daß von einem Gehalt von 2,5 Gew.-% H_2SO_4 an (bezogen auf den Gehalt an TiO_2 in der Lösung) Anatas neben Rutil auftritt. Bei einem Gehalt von 5,0 Gew.-% H_2SO_4 besteht das Hydrolysat nur noch aus Anatas. Diese Anataspräparate wandeln sich bei 650° C in Rutil um.

c) Aus einer schwefelsäuren Titanlösung wurde mit Ammoniak das Oxydhydrat gefällt, gewaschen, in konzentrierter Salzsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt. Das gewaschene, bei 300° getrocknete Produkt stellte trotz der doppelten Umfällung Anatas dar. Wird jedoch das doppelt gefällte, noch feuchte Oxydhydrat mehrere Tage lang mit destilliertem Wasser gewaschen, so liefert das bei 300° getrocknete Präparat das Röntgendiagramm des Rutils.

Im Gegensatz dazu kann die an Anatas-Hydrolysate gebundene Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser oder alkalischer Waschflüssig-

1) N. Parravano u. V. Cagliotti, a. a. O.

2) Siehe auch A. W. Pamfilow u. J. Iwantschewa, J. Chim. gén. (russ.)

keit nicht soweit entfernt werden, daß sich das Produkt spontan in Rutil umwandelt.

Für die Beziehung zum natürlichen Vorkommen ist es also interessant festzustellen, daß Anatas und Rutil aus der gleichen Lösung gleichzeitig entstehen können, und daß je nach der Vorgeschichte der Präparate sich für das Umwandlungsintervall Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 1200° C ergeben.

d) Die Bildung von Brookit als Hydrolysat oder als Zwischenprodukt bei der Umwandlung zu Rutil konnte bei dieser Art der Darstellung nicht beobachtet werden. In Analogie zu der Stabilisierung des Anatasgitters durch SO_3 oder durch Phosphorsäure¹⁾ kann man vermuten, daß für die Bildung des natürlichen Brookits ein zunächst noch unbekannter Stabilisator notwendig ist.

3. Gitterkonstanten, Dichtemessungen, Glühverlustbestimmungen und Analysen.

a) Präparatives.

Das untersuchte Präparat (Nr. 280) war ein TiO_2 -Hydrolysat, welches durch Hydrolyse bei Siedehitze aus einer Lösung, die 2,2 Mol TiO_2 , 4,4 Mol H_2SO_4 und 0,5 Mol Fe^{++} pro Liter enthielt, erhalten wurde. Der Niederschlag war abfiltriert und, auf je 100 g feuchte Substanz gerechnet, mit 4 Liter destilliertem Wassergewaschen worden. Danach war die Waschflüssigkeit Fe^{++} -frei. Da Vorversuche Alterungseffekte ergeben hatten, die zu einer Verschiebung des Umwandlungsintervalles führen, wurde das feuchte Präparat 6 Monate in einem verschlossenen Gefäß einem Alterungsprozeß bei Raumtemperatur unterworfen. Nach einer einstündigen Erhitzung auf die entsprechenden Temperaturen erwiesen sich besonders die niedrig vorerhitzten Präparate als hygroskopisch und sind daher vor der Röntgenuntersuchung und Dichtebestimmung über Phosphorpentoxyd aufbewahrt worden. Der Beginn der Umwandlung dieses Anataspräparates in Rutil lag bei 900° C.

b) Röntgenuntersuchung.

Als Röntgenrohr diente ein technisches Rohr mit Kupferantikathode und Nickelfilter. Die Präparate wurden mit Hilfe eines Verdünnungsmittels auf Glasnadeln aufgetragen und besaßen einen Durchmesser von 0,2 mm. Als Eichsubstanz zur Gitterkonstantenberechnung wurde Natriumchlorid p. a. (Merck) verwendet. Die Schätzung des Rutilgehaltes

1) N. Parravano u. V. Cagliotti, a. a. O.

(*R* in Fig. 1) geschah visuell durch Vergleichen mit Pulveraufnahmen von Anatas-Rutilmischungen bekannter Zusammensetzung.

Die Vermessung der Röntgendiagramme ließ erkennen, daß innerhalb der erzielten Fehlergrenzen, in dem Temperaturbereich von 700° C bis zur Umwandlung eine Änderung der Abmessungen der Elementarzelle des Anatas nicht eintritt. Unterhalb 600° C waren die Linien des Debye-Scherrer-Diagramms sehr diffus und konnten daher nicht zu einer genaueren Gitterkonstantenberechnung verwendet werden. Zur Auswertung gelangten nur Glanzwinkel mit $\theta > 90^\circ$.

Als Achsen der tetragonalen Elementarzelle des synthetisch hergestellten Anataskristalls sind

$$a = 3,776 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c = 9,486 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

gefunden worden.

Während die Schärfe der Linien bis zur Umwandlung gleichmäßig zunimmt, sind Intensitätsänderungen vor der Umwandlung oder während derselben nicht feststellbar. Der aus diesem Anatas entstehende Rutil ändert im Laufe der Temperaturbehandlung seine Gitterkonstante ebenfalls nicht merklich. Die Abmessungen der tetragonalen Zelle des synthetischen Rutils betragen

$$a = 4,589 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c = 2,954 \pm 0,003 \text{ \AA}.$$

Die Auslöschungen bestätigen die Raumgruppen D_{4h}^{19} und D_{4h}^{14} für Anatas und Rutil¹⁾.

Ein Vergleich mit den bei natürlichem Anatas und Rutil erhaltenen Werten (Tabelle I) lehrt, daß der synthetische Rutil praktisch die gleiche Gitterkonstante wie der natürliche Kristall besitzt.

Tabelle I.

	Röntgen- dichte	a	b	c
synth. Anatas (Neubestimmung)	3,885	3,776		9,486
natürl. Anatas ²⁾	4,04	3,73		9,37
natürl. Brookit ³⁾	4,12	9,2	5,44	5,14
synth. Rutil (Neubestimmung)	4,24	4,589		2,954
natürl. Rutil ⁴⁾	4,26	4,58		2,95

1) Bezeichnung nach den »Intern. Tabellen z. Bestimmung v. Kristallstrukturen« Berlin 1935.

2) L. Vegard, Philos. Mag. **32** (1916) 505—518.

3) L. Pauling u. H. Sturdivant, Z. Kristallogr. **68** (1928) 239.

4) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze, Oslo 1926.

Der synthetische Anatas hingegen hat ein gegen den natürlichen Kristall leicht aufgeweitetes Gitter.

Aus der oben gegebenen Darstellung der Kristallstruktur kann nun abgeleitet werden, daß bei dem Übergang von Anatas bzw. Brookit zu Rutil gemeinsame Kantenbindungen der Koordinationsoktaeder gelöst werden müssen, damit von den 4 bzw. 3 gemeinsamen Kanten nur noch 2 im Rutilgitter erhalten bleiben. Während also bei Umwandlungen, die eine Änderung der Koordination in 1. Nachbarschaft verlangen, mit zunehmender Temperatur jedes einzelne Atom wachsende Temperaturschwingungen auszuführen hat, wird man in dem vorliegenden Fall mit Schwingungen ganzer Ionenkomplexe zu rechnen haben¹⁾.

Eine Einlagerung von Fremdionen, und damit eine Bewegungs- und Umwandlungsbehinderung des Anatasgitters, könnte daher so erfolgen, daß von den Zwischengitterplätzen her eine Abstützung der Sauerstoffpolyeder erfolgt und damit deren Beweglichkeit herabgesetzt wird.

c) Dichtebestimmungen.

Die Dichtebestimmungen sind im Hochvakuum durch Aufdestillieren von reinem, trockenem Xylol als Pyknometerflüssigkeit bei 25° C ausgeführt worden. Die Substanzeinwaage betrug dabei jeweils ungefähr 2 g und die in der Tabelle II unter $D_{Pyk}^{25^\circ}$ angeführten Werte stellen die aus je 4 Einzelbestimmungen gemittelten pyknometrischen Dichtewerte vor. Die Einzelbestimmungen wichen maximal um $\pm 0,005$ Einheiten vom Mittelwert ab.

Eine stichprobenweise Wiederholung der Dichtebestimmungen mit Wasser und Petroleum als Pyknometerflüssigkeiten führte praktisch zu den gleichen Werten, so daß Einflüsse der Substanz auf die Flüssigkeiten nicht vorliegen können²⁾. Aus der Tabelle I ist ferner zu entnehmen, daß die aus den neu bestimmten Gitterkonstanten errechneten Röntgendichten (D_x) des gebildeten Rutils in guter Übereinstimmung mit den Pyknometerdichten sind. Der aus schwefelsaurer Lösung entstehende Anatas jedoch weist gegenüber der errechneten Röntgendichte verminderte Pyknometerdichten auf, die als Funktion der Temperatur aufgetragen (Fig. 1) ein Maximum und kurz vor dem Beginn der Umwandlung ein Minimum durchlaufen.

Der geschilderte Verlauf der Dichtetemperaturkurve konnte durch die Untersuchung anderer TiO_2 -Präparate, die aus verschiedenen konzentrierten Lösungen stammten, reproduziert werden. Entsprechend der früher oder

1) M. J. Buerger u. C. M. Bloom, Z. Kristallogr. **96** (1937) 182—200.

2) E. Cohen u. N. W. H. Addink, Z. physik. Chem. [A] **168** (1934) 188—214.

Tabelle II. Präparat (Nr. 280)

t°	% Glühverlust	Gew.-% SO_3	$D_{Pyk}^{25^{\circ}}$
300	9,4	6,4	3,66
400	7,6	6,3	3,69
500	5,4	4,3	3,76
550	3,2	2,7	3,82
600	2,2	1,6	3,83
650	1,6	1,1	3,84
700	0,9	0,6	3,85
750	0,6	0,3	3,87
800	0,5	0,3	3,87
850	0,3	0,3	3,87
900	0,1	0,1	3,85
950	0,1	0,1	3,97
1000	0,1	0,1	4,19
1050	0,1	0,07	4,19
1100	—	—	4,19
1160	—	—	4,19
1200	—	—	4,23

später einsetzenden Umwandlung dieser Präparate waren auch die Wendepunkte der Dichtekurven nach höheren oder tieferen Temperaturen verschoben. Anataspräparate die unter $750^{\circ}C$ in Rutil übergehen, liefern oft eine Dichtekurve, die in dem Gebiet kurz vor der Umwandlung konstant verläuft, trotzdem Glühverlust und SO_3 -Gehalt weiter absinken. Bei niedrigeren Umwandlungstemperaturen wird also das Dichteminimum offenbar von einem noch anhaltenden Dichteanstieg überlagert.

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß auch die in der Natur anzutreffenden Anataskristalle oft eine, im Vergleich zur Röntgendichte von 4,04, erniedrigte Pyknometerdichte von 3,82 bis 3,95¹⁾ zeigen, obgleich aus den Dichtemessungen von A. Schröder²⁾ nicht die bei synthetischen Präparaten auftretenden Dichteeffekte festzustellen sind.

d) SO_3 -Analyse und Bestimmung des Glühverlustes.

Die Frage nach der im Anatasgitter eingelagerten SO_3 -Menge ist durch quantitative analytische Bestimmungen nicht ohne weiteres zu beantworten, da ja noch die Möglichkeit besteht, daß ein Teil der Schwefelsäure adsorptiv gebunden ist. In Übereinstimmung damit fanden N. Parravano und V. Cagliotti³⁾ keinen direkten Zusammenhang zwischen der Um-

1) P. Niggli, a. a. O.

2) A. Schröder, a. a. O.

3) N. Parravano u. V. Cagliotti, a. a. O.

wandlungsverzögerung und dem SO_3 -Gehalt der Hydrolysate. Es kommt hier offenbar weniger auf die absolute Menge als vielmehr auf den Platz des Stabilisators im Gitter an. Im allgemeinen schwanken die analytisch bestimmten SO_3 -Mengen der verschiedenen vorgetrockneten Hydrolysate zwischen 2% und 8% SO_3 .

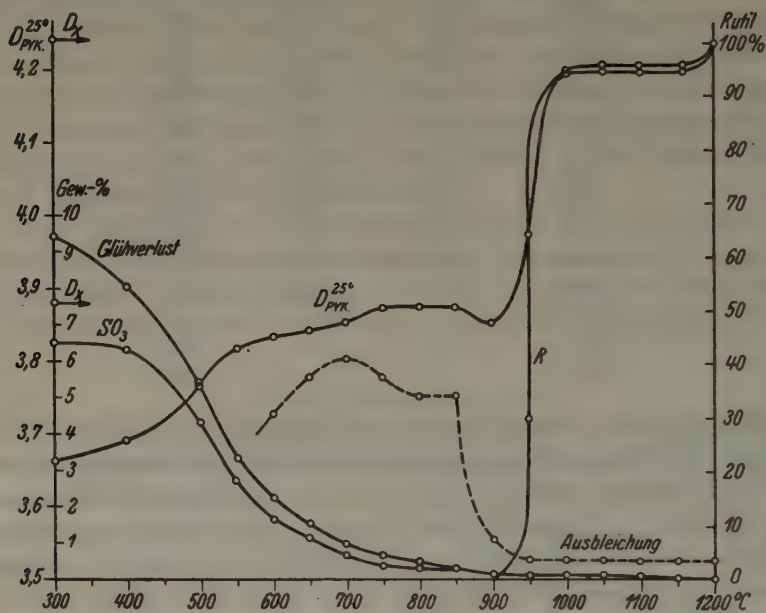


Fig. 1. R = röntgenogr. verfolgte Umwandlung zu Rutil;
 $D_{PYK}^{25°}$ = Pyknometerdichten; D_x = Röntgendichten.

Die Bestimmung des SO_3 -Gehaltes geschah schließlich durch doppelten Aufschluß mit Alkalikarbonat. Ein einfaches Aufschmelzen mit Alkalikarbonat genügt nicht, weil bei dem nachfolgenden Lösen der Alkalititanate TiO_2 ausfällt und ein Teil der Schwefelsäure mitgerissen wird, der dann teilweise im Gitter eingebaut, nicht ausgewaschen werden kann und so der Bestimmung entgeht.

Die außerdem angeführten Glühverlustwerte bedeuten die Gewichtsabnahme der Substanz nach einer zweistündigen Erhitzung auf $1200^\circ C$ und sind in Prozenten der Einwaage ausgedrückt.

4. Die Elementarzelle des fehlgeordneten Kristalls.

Das vor der Umwandlung auftretende Dichteminimum an synthetischen Anataspräparaten ist außerdem von G. F. Hüttig und K. Koster-

hon¹⁾ beobachtet und daraus auf eine Auflockerung als Vorstufe der Umwandlung (Hedvall-Effekt) geschlossen worden. Weil jedoch weder aus der Lage noch aus der Breite der Interferenzlinien der entsprechenden Röntgendiagramme eine Gitteraufweitung von diesen Ausmaßen feststellbar ist, kann unter der Annahme einer Fehlordnung des Anataskristalls dieses Dichteminimum eine andere Deutung erfahren²⁾:

Die in der schwefelsauren Titanlösung vorhandenen kolloidalen Komplexe lassen im Augenblick der Hydrolyse einen Anataskristall entstehen, der SO_3 im Gitter eingebaut enthält. Aus dem fehlgeordneten Anatasgitter diffundiert im Laufe der Temperaturbehandlung der SO_3 -Stabilisator und hinterläßt dort Leerstellen, die in einem Dichteabfall zum Ausdruck kommen.

Da die Glühverlust- und SO_3 -Kurven einem Minimum zustreben, das mit dem Beginn der Umwandlung zusammenfällt, ist es naheliegend, anzunehmen, daß der Beginn der Umwandlung erst nach der teilweisen Diffusion des Stabilisators erfolgen kann.

Aus dem Verlauf der Kurven ist ferner zu entnehmen, daß die Substanz über die beginnende Umwandlung bei 950° hinaus hartnäckig SO_3 in geringen Mengen zurückhält und damit die Umwandlung der letzten Reste an Anatas erst bei 1200° C gelingt.

Errechnet man die Dichtewerte mechanischer Mischungen, unter der Voraussetzung, daß die an den Wendepunkten der Dichtekurven gefundenen Glühverlustwerte einer Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht von 1,85 zuzuschreiben sind, so erhält man die in der Tabelle III angeführten Zahlenwerte.

Tabelle III.

	t° C	Glühverlust %	Pyknom. Dichte exp.	Berechnete Dichte der mech. Mischung
Präparat (Nr. 280)	850	0,3	3,87	3,87
	900	0,1	3,85	3,88

Im Dichteminimum übertreffen die Differenzen zwischen den errechneten und den pyknometrisch ermittelten Dichten die Fehlergrenzen der pyknometrischen Dichtebestimmung, so daß das Vorliegen einfacher mechanischer Mischungen nicht wahrscheinlich ist.

Der jenseits des Dichteminimums einsetzende Umwandlungsprozeß führt in jedem Fall zu Rutilkristallen, deren Pyknometerdichte (4,23) sich

1) G. F. Hüttig u. K. Kosterhon, Kolloid-Z. 89 (1939) 202—208.

2) Herrn Prof. G. F. Hüttig, Prag, bin ich für viele anregende Diskussionen zu diesem Thema sehr zu Dank verpflichtet.

innerhalb der Fehlergrenzen gut der Röntgendichte (4,24) anpaßt (s. Tabelle II). Aus der Übereinstimmung der pyknometrisch und röntgenographisch ermittelten Dichte für den Rutil muß geschlossen werden, daß auch bei so feinkörnigen Substanzen richtige Dichtemessungen möglich sind und daß damit die am Anatas bestimmten Dichtewerte den wirklichen Verhältnissen entsprechen¹⁾.

Da diese Rutilpräparate gleichzeitig weitgehend SO_3 -frei sind, kann ausgesagt werden, daß die im Anatasgitter vorhandenen Fehlstellen nach der Umwandlung zu einem wohlgeordneten Rutilgitter nicht mehr existenzfähig sind.

Die Trennung der Anteile an gittergebundenem SO_3 und an adsorbierter Schwefelsäure stößt insofern auf Schwierigkeiten, als sich der Beginn der Diffusion aus dem Gitter mit der Abgabe von Adsorbiertem offenbar überlagert. Erst vom Maximum der Dichte angefangen, kann man annehmen, daß die Abgabe von Adsorbiertem beendet ist und der weitere Verlauf der Dichtekurve bis zur Umwandlung allein durch gittergebundene Bestandteile bestimmt wird.

Aus den bisher vorliegenden Ergebnissen kann nun versucht werden, denjenigen SO_3 -Gehalt zu berechnen, der in das Gitter eingebaut, zu jenen experimentell festgestellten Dichteeffekten führen könnte:

Bei einem Mischkristall vom Typus einer Leerstellenfehlordnung müßten durch den Einbau von SO_3 in das Anatasgitter je 3 Ti^{+4} - durch 2 S^{+6} -Ionen so ersetzt werden, daß das Sauerstoffteilgitter vollständig besetzt bleibt. Ein Mischkristall vom Zwischengittertypus würde hingegen ein mit Ti^{+4} - und S^{+6} -Ionen vollständig besetztes Titanteilgitter enthalten, während die den S^{+6} entsprechenden zusätzlichen O^{-2} auf Zwischengitterplätze zu liegen kommen. Bedeuten in der allgemeinen Beziehung zur Berechnung der Dichte

$$D = \frac{a \cdot Ti + b \cdot S + c \cdot O}{V \cdot N_L}$$

a = die Anzahl der besetzten Titanplätze,

b = die Anzahl der besetzten Schwefelplätze,

c = die Anzahl der besetzten Sauerstoffplätze,

V = das Volumen der Elementarzelle,

$N_L = 6,06 \cdot 10^{23}$,

Ti , S und O die entsprechenden Atomgewichte,

1) Siehe die Diskussionsbemerkungen von R. Fricke, W. Klemm sowie F. Schoßberger, Z. Elektrochem. **46** (1940) 500.

und bezeichnet man die Mole an eingelagertem SO_3 mit x , so erhält man für den Leerstellentypus aus

$$a/b = (1 - x)/x; \quad 2a + 3b = c; \quad c = 8$$

und

$$D_L = \frac{8}{V \cdot N_L} \left[\frac{1-x}{2+x} \cdot Ti + \frac{x}{2+x} \cdot S + O \right].$$

Für die Dichte des Mischkristalls nach dem Zwischengittertypus gelten entsprechend

$$a/b = (1 - x)/x; \quad 2a + 3b = c; \quad a + b = 4$$

und

$$D_z = \frac{4}{V \cdot N_L} [(1 - x) \cdot Ti + x \cdot S + (2 + x) \cdot O].$$

Da der Beginn der SO_3 -Diffusion bereits vor dem Dichtemaximum einsetzen wird, muß der dort erreichte Dichtewert einerseits durch die in das Hydrolysat ursprünglich eingebaute SO_3 -Menge und andererseits durch die hier schon beginnende Diffusion aus dem Gitter bestimmt sein. Der im Dichtemaximum analytisch bestimmte SO_3 -Gehalt stellt also einen Restgehalt an gittergebundenem SO_3 dar, der gegen das Dichteminimum weiterhin noch abnimmt. Das Präparat (Nr. 280) besaß nun im Dichtemaximum 0,3 Gew.-% und im Dichteminimum 0,1 Gew.-% SO_3 als Restgehalt. Damit die zugehörigen Fehlordnungsdichten einen den experimentell gefundenen Pyknometerdichten analogen Gang aufweisen, müßte, wie die Rechnung ergibt, das Hydrolysat im Falle eines Leerstellenmischkristalls 0,47 Gew.-% SO_3 und bei Vorliegen einer Zwischengitterfehlordnung 0,7 Gew.-% SO_3 eingebaut haben.

Geht man von diesen Werten aus und errechnet mit ihrer Hilfe die Fehlordnungsdichten der teilweise abgebauten Mischkristalle bei 850° und 900° C (Maximum bzw. Minimum der Dichte), dann erhält man sowohl für D_L als auch für D_z gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Tabelle IV). Der geringe Gehalt an Glühverlust — H_2O ist dabei vernachlässigt worden.

Wenngleich innerhalb der erzielten Fehlergrenzen zwischen diesen beiden Fehlordnungen nicht entschieden werden kann, so zeigen die Zahlenwerte der Tabelle IV, daß durch derartige Einlagerungen die hier beobachteten Dichteeffekte möglich werden.

Eine weitere Einbaumöglichkeit¹⁾ besteht darin, daß der Ein- oder Anbau an den Mosaikgrenzen erfolgt, so daß die Sauerstoffspitze eines an

1) Für diesen Hinweis und das freundliche Interesse an dieser Arbeit habe ich Herrn Prof. Dr. F. Laves, Göttingen sehr zu danken.

Tabelle IV.

	Leerstellen- mischkristall	Zwischengitter- mischkristall	$D_{pyk}^{25^\circ}$ (experiment.)
Ursprüngl. Zusammensetzung des Mischkristalls Gew.-% SO_3 (berechnet)	0,47	0,7	
Dichte eines bis auf 0,3 Gew.-% SO_3 abgebauten Mischkristalls	3,867	3,865	3,87
Dichte eines bis auf 0,1 Gew.-% SO_3 abgebauten Mischkristalls	3,855	3,854	3,85

der Oberfläche sitzenden TiO_6 -Oktaeders, gleichzeitig Spitze eines angelagerten SO_4 -Tetraeders wird. Bei dieser Art des Anbaues bliebe auch die tetraedrische Koordination der Sauerstoffe um den Schwefel gewahrt. Die Aufweitung der Zwischenräume der Kristallblöcke könnte auch hier sowohl zu einer verminderten Dichte als auch zu Umwandlungsstabilisierungen und Erzeugung von Hohlstellen mit zunehmender SO_3 -Diffusion führen.

5. Die photosensibilisierende Wirkung von Titandioxyd.

Die ausgedehnte Verwendung, welche Titandioxyd als Weißpigment in der Technik gefunden hat, führte bald zur Beobachtung sehr eigenartiger Erscheinungen. Die Anstriche, die in Verbindung mit einem Bindemittel und Titandioxyd des Handels (Anatas) hergestellt worden waren, zeigten unter dem Einfluß von Licht und Wetter keine besonders gute Haltbarkeit¹⁾. Diese Erscheinung, die als »Abkreiden« des Anstriches bekannt ist, besteht in einer Zerstörung des Bindemittels, so daß die einzelnen Pigmentteilchen ihren Zusammenhalt verlieren.

Außerdem war bekannt, daß das Ausbleichen von Farbanstrichen an sich lichtechter Buntfarben auf die Gegenwart des zur Aufhellung zugesetzten Titandioxyds zurückzuführen ist²⁾. Ähnliche Effekte treten bei TiO_2 -

1) H. Wagner, Die Körperfarben, Stuttgart 1939, S. 217; E. R. Trautmann u. W. G. Vannoy, Ind. Engng. Chem. **32** (1940) 232—237; L. W. Ljutin u. E. V. Gussjatzkaja, J. angew. Chem. (USSR.) **8** (1935) 833.

2) E. Keidel, Farben-Ztg. **34** (1929) 1242; H. Wagner, Farben-Ztg. **34** (1929) 1243—1245; **37** (1932) 1480—1482; L. Makenzie-Richards, Nat. Paint Bull. **4** (1940) Januar/Februar.

beschwerten Wellpapieren¹⁾ und bei der Verwendung von Titandioxyd als Kunstseidemattierungsmittel²⁾ auf.

Es ist weiterhin versucht worden, das rasche Ausbleichen von Titandioxyd-Buntfarbenmischungen durch die zerstörende Wirkung von Titansulfat bzw. Schwefelsäure zu erklären, die in den Titandioxydpräparaten des Handels enthalten sein könnten³⁾. Aber schon durch L. Keiner⁴⁾ wurde für die Deutung dieser Erscheinungen eine photochemische Wirkung in Betracht gezogen, bei der das Titandioxyd als Sensibilisator wirkt.

Kürzlich ist von C. F. Goodeve und J. A. Kitchener⁵⁾ das Ausbleichen von Chlorazolfarbstoffen in Gegenwart von Titandioxyd eingehend untersucht und festgestellt worden, daß photochemische Aktivität und UV-Absorption des TiO_2 im gleichen Wellenlängengebiet stattfinden. Andere anorganische Weißpigmente, die im UV nicht absorbieren, erwiesen sich in bezug auf eine Ausbleichwirkung gegen organische Farbstoffe als photochemisch inaktiv. Die genannten Verfasser benutzten ferner zur Klärung des Reaktionsmechanismus eine Vorstellung von J. Frenkel⁶⁾, nach welcher die Absorption von Licht in einem kristallinen Dielektrikum nicht nur zur Ionisation, sondern auch zur Anregung führen kann. Der entstehende Zustand, »Exciton« genannt, kann sich in ähnlicher Weise durch den Kristall bewegen, wie es bei der Ionisation das Elektron und das »positive Loch« tun. Die Versuche ließen erkennen, daß die Quantenausbeute im Laufe der Ausbleichreaktion an der Absorptionskante des TiO_2 sehr stark zunimmt, und daß TiO_2 hier als wirklicher Photosensibilisator wirkt.

Der Excitonmechanismus liefert somit eine Erklärung für den Energietransport vom Ort des absorbierten Lichtquants zum Ort des an der Oberfläche des TiO_2 -Kristalls adsorbierten Farbstoffmoleküls.

Bei allen diesen Untersuchungen ist nicht, oder in ungenügendem Maße ein möglicher Einfluß der verschiedenen Kristallmodifikationen des Titandioxyds auf die Ausbleichwirkung berücksichtigt worden. Wohl geben C. F. Goodeve und J. A. Kitchener für das von ihnen untersuchte

1) Zellstoff u. Papier 15 (1935) 496.

2) L. Keiner, Mel. Textilber. 15 (1934) 118—120; A. Prior, Monatshefte Seide u. Kunstseide 40 (1935) 415—420, 456—462; K. W. Zachrich, Z. angew. Chem. 53 (1940) 144—148.

3) H. Wagner, a. a. O.

4) L. Keiner, a. a. O.

5) C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 340—347; C. F. Goodeve u. J. H. Kitchener, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 570—579, 902—912, dort auch die vollständige Literatur zu dieser Frage.

6) J. Frenkel, Physik. Z. Sowjetunion 9 (1936) 158.

Titandioxyd eine von H. B. Weiser und M. O. Milligan¹⁾ übernommene Darstellungsmethode an und führen aus, daß »nach dieser Herstellung ein Titandioxyd in seiner stabilsten Kristallform — dem Rutil — erhalten wird«. Aus der Originalarbeit der beiden letztgenannten Forscher ist aber ersichtlich, daß bei einer derartigen Darstellung nicht Rutil, sondern Anatas entsteht. Dieser Befund von H. B. Weiser und M. O. Milligan konnte für die vorliegende Untersuchung durch das Experiment bestätigt werden (s. Punkt b) auf S. 361).

Es war daher die Frage zu untersuchen, ob die aus den Dichteeffekten geschlossene Existenz einer Fehlordnung des Anatasgitters von Einfluß auf die photosensibilisierenden Eigenschaften ist.

Zur Prüfung der Ausbleichwirkung wurde das auf verschiedene Temperaturen vorerhitzte Präparat (Nr. 280) mit Dextrin als Bindemittel und Fanalviolett R²⁾ als Buntfarbe auf weißen Karton aufgestrichen und 50 Stunden dem Licht einer Quecksilberbogenlampe im Abstand von 20 cm ausgesetzt. Der jeweils auf die gleiche Fläche aufgebrauchte Anstrich setzte sich aus 2 ccm Dextrinlösung (5 g Dextrin auf 100 ccm dest. Wasser), 0,075 g Buntfarbe und 0,5 g TiO_2 zusammen. Die visuelle Schätzung des Ausbleichungsgrades geschah durch Vergleichen mit Vergleichsaufstrichen steigenden und bekannten Weißgehaltes, die im Dunkeln aufbewahrt wurden.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind der Fig. 1 in Abhängigkeit von der Temperatur der Vorerhitzung zu entnehmen.

Der Verlauf dieser Kurve zeigt, daß die Ausbleichung mit der zunehmenden Umwandlung Anatas-Rutil sehr rasch abnimmt. Aus der Kurve ergibt sich dann sofort der gesuchte Zusammenhang der Ausbleicheffekte mit der Fehlordnung des Anatasgitters. Das Maximum der Ausbleichung liegt an jener Stelle der Dichtekurve, wo trotz weiterem Glühverlust eine konstante Dichte und gleichzeitig das Dichtemaximum erreicht ist. Vor diesem Punkt ist der volle Einfluß der für die Ausbleichung aktiv wirkenden Fehlstellen durch adsorbiertes Wasser bzw. Schwefelsäure gehemmt. Im Dichteminimum setzt kurz vor der beginnenden Umwandlung ein Ausheilen der Fehlstellen ein, da hier der SO_3 -Stabilisator bereits weitgehend entfernt ist. Im Gegensatz dazu sollte bei Vorliegen eines Hedvalleffekts im Dichteminimum ein Anstieg in der Ausbleichwirkung zu erwarten sein.

Die teilweise in Umwandlung zu Rutil befindlichen Anataskristalle besitzen eine kleine und der daraus entstandene fehlordnungsfreie Rutil praktisch keine Ausbleichwirkung.

1) H. B. Weiser u. M. O. Milligan, J. phys. Chem. 38 (1934) 513—519.

2) Fanalviolett R s. G. Schulz, Farbstofftabellen 7. Aufl. 1931, Nr. 783.

Für den von C. F. Goodeve und J. A. Kitchener vorgeschlagenen »Excitontransport« scheint also eine Fehlordnung des Kristallgitters Vorbedingung zu sein.

Hier ist noch zwei Einwänden zu begegnen:

1. Könnte das Fehlen der Ausbleichwirkung beim Rutil, an der relativ hohen Temperatur der Vorerhitzung dieser durch Umwandlung entstandenen Präparate liegen oder einen Teilchengrößeneffekt vorstellen.

2. Könnte die große Ausbleichwirkung beim Anatas auch durch adsorbierte Schwefelsäure hervorgerufen sein.

Zur Klärung dieser beiden Fragen wurde zunächst Rutil verschiedener Teilchengröße durch Hydrolyse reiner salzsaurer Titanlösungen verschiedener Konzentration dargestellt und das Hydrolysat gewaschen und getrocknet. Die nicht vorerhitzten Proben ergaben ein Röntgendiagramm mit stark verbreiterten Rutillinien, wobei Reflexionen hochindizierter Netzebenen teilweise fehlten. Trotzdem zeigten diese Präparate keine Ausbleichwirkung. Ferner wurden den verschiedenen getrockneten und auch den vorerhitzten Rutilpräparaten verdünnte Schwefelsäure in dem Maße zugesetzt, daß die Gehalte an SO_3 dem in den Anataspräparaten festgestellten entsprach. Auch in diesen Fällen waren Ausbleichwirkungen nicht feststellbar.

Aus diesen Versuchen muß geschlossen werden, daß die Gitterstörungen und Teilchengröße eines durch Hydrolyse erzeugten Rutils keinen Einfluß haben und daß die Ausbleichwirkung des Titandioxyds ausschließlich auf fehlgeordnete Anataspräparate beschränkt ist.

Aus den gleichen Gründen führt die Verwendung von Rutil als Weißpigment zu einer wesentlich besseren Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen das »Abkreiden« unter dem Einfluß von Licht und Wetter, wie aus kürzlich veröffentlichten Vergleichsversuchen mit reinen Anataspigmenten hervorgeht¹⁾. Die Zerstörung des Ölbindemittels²⁾ wird nur durch die photosensibilisierende Wirkung von Anatas- TiO_2 hervorgerufen, während Rutilpigmente diese Erscheinung nicht oder in sehr geringem Maße zeigen.

1) W. H. Hobcock, Off. Digest. Federat. Paint Varnish Product Clubs (1940) 304—323; R. E. Trautmann u. W. G. Vannoy, Ind. Engng. Chem. 32 (1940) 232—237.

2) C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 340—347.

6. Zusammenfassung.

1. Bei der Hydrolyse schwefelsaurer Titanlösungen werden je nach den Versuchsbedingungen Anataspräparate erhalten, die sich zwischen 600° und 1200° in Rutil umwandeln lassen.

2. Salzsaurer Titanlösungen liefern im allgemeinen Rutil als Hydrolysat, während Zusätze von H_2SO_4 steigende Mengen an Anatashydrolysat erzeugen.

3. Der anormale Verlauf der Dichtetemperaturkurve von aus schwefelsauren Lösungen hergestellten Anatashydrolysaten läßt auf den Einbau von SO_3 in das Anatasgitter schließen. Der dabei entstehende fehlgeordnete Anatastyp besitzt eine verminderte Dichte und ein bezüglich seiner Umwandlung zu Rutil stabilisiertes Gitter.

4. Die Stabilisierung des Anatasgitters durch Fremdionen ist die Ursache für die je nach den Herstellungsbedingungen verschieden liegenden Umwandlungsintervalle Anatas \rightarrow Rutil.

5. Es werden verschiedene Fehlordnungsmöglichkeiten beim Anatas diskutiert, durch welche die experimentell gefundenen Dichteeffekte erklärt werden können.

6. Die Fehlordnung des Anatasgitters wird in Beziehung gebracht zu gewissen photosensibilisierenden Eigenschaften derartiger Präparate. Der durch Umwandlung aus Anatas dargestellte Rutil entsteht als geordnetes Kristallgitter und ist als Photosensibilisator viel weniger wirksam.

Chemische Werke Aussig-Falkenau.

Aussig a. d. Elbe, im Juni 1941.

Eingegangen am 22. Februar 1942.

Die Konstruktion des räumlichen reziproken Gitters monokliner Kristalle.

Die Raumgruppen der Oxalsäure $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und des
Kaliumchlorats KClO_3 .

Von M. Straumanis und E. Ence, Riga.

Einleitung.

Als Beweis für eine festgestellte Raumgruppe werden von den Autoren häufig entweder seitenlange Tabellen mit vorhandenen Interferenzen angeführt, oder aber es werden gar keine Beweise geliefert: die gefundene Raumgruppe wird einfach mitgeteilt. Während im ersten Fall die Auslöschungen nur schwierig übersehen werden können, so empfindet im letzten Fall der Leser im dargestellten Stoff doch eine Lücke, besonders da ja nicht immer die gefundenen Auslöschungen mit den theoretischen der entsprechenden Raumgruppe übereinstimmen. Auch die sehr kurze Angabe von Auslöschungen in Form von Auslöschungsgesetzen ist wenig übersichtlich. Es wurde deshalb vorgeschlagen, die bei einem kristallinen Stoff auftretenden Interferenzen in Gestalt des räumlichen reziproken Gitters zu registrieren¹⁾. Die Angabe erfolgt dabei auf einigen Zeichnungen der reziproken Schichtebenen, die die reziproke Periode vollständig erfassen. Durch Vergleich mit den theoretischen Gruppen und Diskussion kann dann die wahrscheinlichste Raumgruppe herausgesucht werden. Das Verfahren sei hier am Beispiel der Oxalsäure $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und des Kaliumchlorats KClO_3 erläutert. Da die beiden Stoffe monoklin kristallisieren, so muß zuerst das Konstruieren von räumlichen reziproken Gittern aus Drehkristallaufnahmen behandelt werden.

Die reziproken Konstanten im monoklinen System.

Die Aufgabe ist zwar schon längst von Bernal²⁾ behandelt worden, jedoch nur mit größerer oder geringerer Deutlichkeit, nicht ganz vollständig und nicht genügend genau. Die von Straumanis und Levinš entwickelte

1) M. Straumanis, Z. Kristallogr. **104** (1941) 18; s. auch G. Menzer, Z. Kristallogr. **99** (1938) 392.

2) J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. [A] **113** (1927) 117—160.

Methode zur Konstruktion reziproker Gitter, nach der man sich den Kristall im Zentrum einer kugelförmigen Kamera denkt und die die Länge des Fahrstrahles (vom Ausgangspunkt der Röntgenstrahlen bis zu der Interferenz auf der kugelförmigen Wand) auf graphischem Wege leicht und mit genügender Genauigkeit zu ermitteln ermöglicht, hat sich bei uns durchweg auch als Indizierungsmethode als sehr einfach und vorteilhaft erwiesen¹⁾. Wie nun das Verfahren auf den monoklinen Kristall und folglich auch zur Bestimmung der Raumgruppe zur Anwendung gelangt, soll hier gezeigt werden.

Die ganze Schwierigkeit der Konstruktion von reziproken Gittern im monoklinen System besteht darin, daß hier außer der b -Achse die übrigen Achsen im Gegensatz zu den orthogonalen Systemen nicht mit den reziproken Achsen zusammenfallen.

Da die reziproken Achsen senkrecht zu den 100- und 001-Flächen stehen, so ergibt sich der reziproke Winkel β^* als Ergänzungswinkel zu β .

Die Berechnung der reziproken Konstanten bei einer Wellenlänge λ , einem bestimmten Radius der Reflexionskugel r und bei bekannten a , b , c und β gestaltet sich nun folgendermaßen: am besten geht man von einer reziproken triklinen Gitterzelle mit den Kantenlängen a , b , c und den Winkeln α^* , β^* und γ^* aus, und berechnet die Länge der räumlichen Diagonale $x_{[hkl]}$:

$$x_{[hkl]} = a + b + c. \quad (1)$$

Zur Bestimmung der absoluten Größe $x_{[hkl]}$ muß (1) quadriert und statt der skalaren Produkte 2 (a, b), 2 (a, c) und 2 (b, c) müssen die entsprechenden Ausdrücke dafür eingesetzt werden:

$$x_{[hkl]}^2 = a^2 + b^2 + c^2 + 2bc \cos \alpha^* + 2ac \cos \beta^* + 2ab \cos \gamma^*. \quad (2)$$

Im monoklinen System ist nun $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und man erhält deshalb aus (2)

$$x_{[hkl]}^2 = a^2 + b^2 + c^2 + 2ac \cos \beta^*. \quad (3)$$

Die Kantenlängen a , b und c können weiter durch die reziproken Einheitsabstände (in der Zeichnung) a_z^* , b_z^* und c_z^* ausgedrückt werden

$$a = h a_z^*; \quad b = k b_z^*; \quad c = l c_z^*. \quad (4)$$

Setzt man diese in Formel (3) ein, so erhält man einen Ausdruck, mit dessen Hilfe die Länge beliebiger Fahrstrahlen im monoklinen System berechnet werden können:

$$x_{[hkl]}^2 = (h a_z^*)^2 + (k b_z^*)^2 + (l c_z^*)^2 + 2 h l a_z^* \cdot c_z^* \cos \beta^*. \quad (5)$$

1) M. Straumanis, A. Ieviņš, Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Berlin, J. Springer, 1940.

Die Berechnungen mit dieser Formel sind leicht ausführbar, nur müssen zuerst die Größen a_z^* , b_z^* , c_z^* und β^* definiert werden. Dieses geschieht am besten, wenn man, wie schon früher gezeigt¹⁾, von der Bragg'schen Formel ausgeht, statt d den Ausdruck für das monokline System des aufrechten Gitters einsetzt und die Länge desselben Fahrstrahles $x_{[hkl]}$ berechnet:

$$x_{[hkl]} = n \lambda r \sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2 h \cdot l \cdot \cos \beta}{a \cdot c \cdot \sin^2 \beta}}. \quad (6)$$

Durch Vergleich von (5) und (6) kommt man dann unmittelbar zu folgenden Definitionen der reziproken Konstanten ($n = 1$, da röntgenographische Indizes eingeführt worden sind)

$$a_z^* = \frac{\lambda r}{a \sin \beta} = \frac{\lambda \cdot r}{a} \operatorname{cosec} \beta \quad (7)$$

$$b_z^* = \frac{\lambda r}{b} \quad (8)$$

$$c_z^* = \frac{\lambda \cdot c}{c \cdot \sin \beta} = \frac{\lambda \cdot r}{c} \cdot \operatorname{cosec} \beta \quad (9)$$

$$\cos \beta^* = -\cos \beta = \cos (180^\circ - \beta). \quad (10)$$

Geht man von einer kugelförmigen Kamera mit dem Halbmesser r und einer bestimmten Wellenlänge λ aus und sind die direkten Konstanten bekannt, so besteht somit keine Schwierigkeit, die reziproken Größen zu berechnen.

Die Länge der Fahrstrahlen wird in allen Fällen auf der graphisch dargestellten reziproken Äquatorschichtebene durch Formel (5) richtig wiedergegeben. Sie erfaßt jedoch nicht die Verhältnisse auf den gezeichneten höheren Schichtebenen, die durch Vermessung von 2α erhalten werden, da hier nicht die Fahrstrahlen $x_{[hkl]}$ selbst, sondern deren Projektionen ($x_{p[hkl]}$) auf die Zeichenfläche zur Abbildung kommen. Wie schon früher für andere Systeme erörtert¹⁾, ist für die höheren Schichtebenen folgende Formel anzuwenden:

$$x_{p[hkl]} = \sqrt{(h a_z^*)^2 + (k b_z^*)^2 + (l c_z^*)^2 + 2 h l \cdot a_z^* c_z^* \cdot \cos \beta^* - r^2 \cdot \sin^2 \mu_i}; \quad (11)$$

μ_i ist der Schichtlinienwinkel.

Statt des letzten Gliedes in (11) können auch folgende Ausdrücke verwandt werden:

$$(i \cdot a_z^*)^2 \cdot \sin^2 \beta^* \text{ für Drehaufnahmen um } [100] \quad (12)$$

$$(i \cdot c_z^*)^2 \cdot \sin^2 \beta^* \quad ,, \quad ,, \quad ,, \quad [001]. \quad (12a)$$

Hier ist i die Nummer der Schichtlinie.

1) Siehe Fußnote 1 auf S. 375.

Die Konstruktion des reziproken Gitters der Oxalsäure (COOH)₂ · 2 H₂O.

Zweckdienlich wird man zur Konstruktion des reziproken Gitters zuerst Drehkristallaufnahmen um diejenige Richtung verwenden, die für das betreffende System am aufschlußreichsten ist. Im monoklinen System sind es Drehaufnahmen um die *b*-Achse, die hier mit der reziproken Achse zusammenfällt. Weiterhin ist die Wahl einer geeigneten Strahlung von maßgebender Bedeutung; man kann im allgemeinen sagen, daß langwelligere Strahlung die günstigere ist, insbesondere wenn es sich um Stoffe mit relativ großen Gitterkonstanten handelt, da sich dann die Konstruktion des reziproken Gitters eindeutiger, sicherer und müheloser vollzieht; in extremeren Fällen ist das, der großen Linienzahl wegen, überhaupt erst Voraussetzung zur erfolgreichen Lösung der Aufgabe.

Die Konstruktion ist mit dem Zeichnen der Äquatorschichtebene zu beginnen; liegt diese fest, so werden die höheren Schichtebenen konstruiert. Dementsprechend beginnt man die Vermessung des Films mit der Äquatorschichtlinie, indem die Winkel 2ϑ der Reflexionen unter möglicher Ausschaltung der β -Linien bestimmt werden¹⁾. Die Vermessung der höheren Schichtlinien liefert die Winkel $2\alpha^2$.

Die Gitterkonstanten der Oxalsäure (COOH)₂ · 2 H₂O sind schon von H. Hoffmann und H. Mark³⁾ sowie W. H. Zachariasen⁴⁾ festgestellt worden. Als beste Werte sind anzusehen: $a = 6,12 \text{ \AA}$; $b = 3,61 \text{ \AA}$; $c = 12,03 \text{ \AA}$ und $\beta = 106^\circ 12'$.

Die reziproken Achsen ξ und ζ schließen einen Winkel $\beta^* = 73^\circ 48'$ ein. Zur Konstruktion der Äquatorschichtebene zeichnet man nun die reziproken Achsen unter dem Winkel β^* und trägt auf diese in schon früher beschriebener Weise die reziproken Konstanten nach (7) und (9) berechnet auf $\left(a_z^* = \frac{2,285 \cdot 100}{6,12} \cdot \operatorname{cosec} 73^\circ 48' = 38,88 \text{ mm}\right)$ auf die ξ -Achse und $c_z^* = \frac{2,285 \cdot 100}{12,03} \cdot \operatorname{cosec} 73^\circ 48' = 19,78 \text{ mm}$ auf die ζ -Achse; es wurde mit Cr-Strahlung gearbeitet). Dann werden in den Reflexionskreis die Winkel 2ϑ eingetragen. Um alle der Aufnahme entnommenen Interferenzen zu indizieren bzw. in das reziproke Gitter einzuordnen, ist es wegen der Neigung der Koordinatenachsen erforderlich, das Gitter im Bereich von 180° zu zeichnen (Fig. 1).

1) Siehe Fußnote 1 auf S. 376.

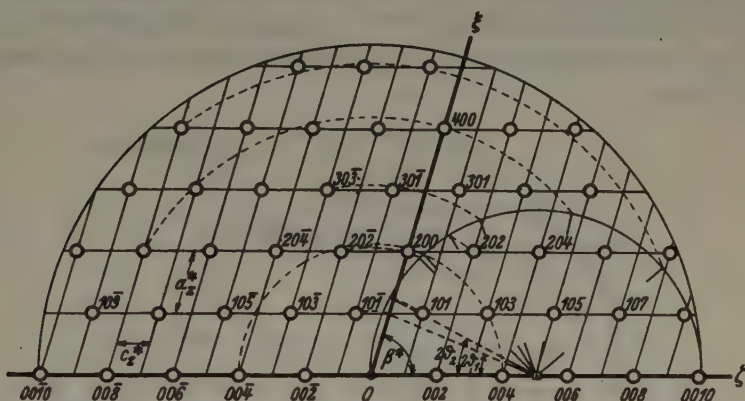
2) Siehe Fußnote 1 auf S. 375.

3) H. Hoffmann und H. Mark, Z. physik. Chem. **111** (1924) 321.

4) W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. **89** (1934) 442.

Das reziproke Gitter aus höheren Schichtlinien (Achse-[010]) wird unter Berücksichtigung der Änderung des Durchmessers des Reflexionskreises analog der Äquatorschichtebene konstruiert¹⁾.

Solcherart gelingt es ein einwandfreies Gitter nur dann zu zeichnen, wenn die Größen β^* , a_z^* , c_z^* (und b_z^*) einigermaßen genau bekannt sind. Ist das aber nicht der Fall, so schneiden die Fahrstrahlen oder deren Projektion (auf die Zeichenebene) die Kreuzpunkte der reziproken Netzebene mit einer gewissen systematischen Abweichung. Das Erkennen einer gesetzmäßigen Anordnung der reellen Interferenzen ist dann erschwert, namentlich bei großen Gitterzellen — kleinen reziproken Konstanten —



Dieses gilt aber wohlgerne nur für die Äquatorschichtenebene. Die Konstruktion der ersten und folgenden Schichtebenen erfährt eine Abänderung. Aus geometrischen Gründen verschieben sich die höheren Schichtebenen des reziproken Gitters in der Projektion nach rechts vom Anfangspunkt O um die Größe v , wenn $\beta^* < 90^\circ$ ist. Für Aufnahmen um die Drehachsen $[001]$ und $[100]$ ergibt sich die Größe der Verschiebung aus (11), (12) oder (12a):

$$v_z = i \cdot c_z^* \cdot \cos \beta^* \quad (15)$$

$$v_z = i \cdot a_z^* \cdot \cos \beta^* . \quad (16)$$

Beispielsweise soll hier die Konstruktion der zweiten Schichtebene aus einer Aufnahme des Oxalsäurekristalls um die *c*-Achse gegeben werden.

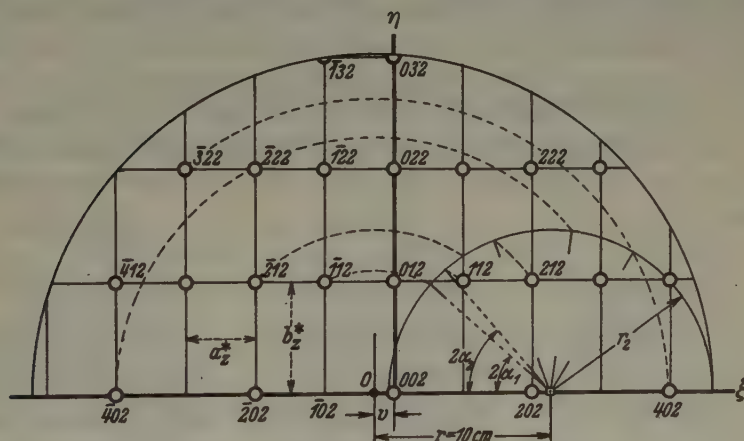


Fig. 3. Die zweite reziproke Schichtebene von $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$. Drehaufnahme um die c -Achse des Kristalls. $CrK\alpha_1$ -Strahlung. $b_z^* = 63,3$ mm; $v = 11,04$ mm. Es sind nur einige 2α -Winkel in dem Reflexionskreis $r_s = 92,5$ mm eingetragen.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, ist das Netz der zweiten Schichtebene um das Stück $v = 11,04$ mm (gemäß Formel 15) vom Punkte O nach rechts verschoben. Bedenkt man, daß hier als erste Interferenzen links und rechts vom Punkt O nur $\bar{1}02$ (ausgelöscht) und 002 in Frage kommen, so kann v auch nach (11) berechnet werden. Der Radius des Reflexionskreises ergibt sich zu $r_2 = 92,5$ mm. Auch hier können, außer der Äquatorschichtebene, alle Interferenzen nur im Bereich von 180° mit den Kreuzpunkten des reziproken Gitters zur Deckung gebracht werden.

Das Gesagte bezieht sich genau so auch auf Aufnahmen, die beim Drehen des Kristalls um die a -Achse erhalten worden sind.

Durch zwei Drehkristallaufnahmen um die Richtungen $[010]$ und $[001]$ oder $[100]$ und Konstruktion der entsprechenden reziproken Gitterebenen ist schon eigentlich die reziproke Periode vollständig feststellbar und es sind damit alle eventuell auftretenden Auslöschungen registriert. Man braucht nur diese Ebenen zum räumlichen reziproken Gitter zusammenzustellen, was keine Schwierigkeiten verursacht. Die Darstellung der reziproken Periode kann durch Wiedergabe der einzelnen Schichtebenen erfolgen. Diese Anordnung bietet dann eine ausgezeichnete und einwandfreie Übersicht über das ganze System der reziproken Punkte bzw. der auftretenden Auslöschungen. Goniometeraufnahmen sind überflüssig. In besonders komplizierten Fällen genügt aber die Goniometrierung des Äquators (um $[010]$) vollständig. Auch das Translationsgitter kann aus der vorhandenen reziproken Periode abgelesen werden. Damit fallen Aufnahmen um kompliziertere Richtungen fort.

Die Raumgruppen der $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und des KClO_3 .

Wie die reziproke Periode zum Auffinden der Raumgruppe dienen kann, soll an den Beispielen der Oxalsäure und des Kaliumchlorats gezeigt werden.

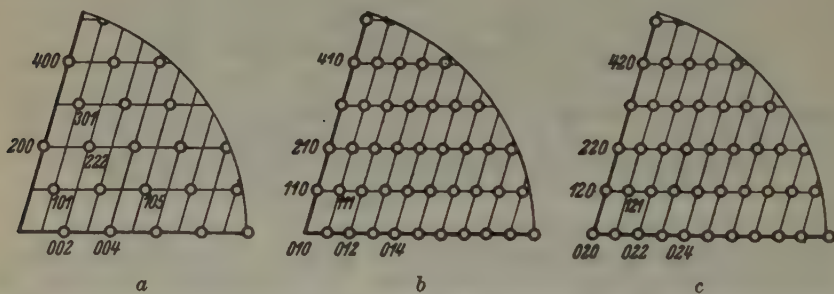


Fig. 4. Die reziproke Periode von $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Drehachse des Kristalls: $[010]$. $\text{CrK} \alpha_1$ -Strahlung. a = Äquatorschichtebene; b = 1-, 3-, 5-te ... Schichtebene; c = 2-, 4-, 6-te ... Schichtebene. Die Ringe bedeuten vorhandene Interferenzen. Ausgelöscht sind die Interferenzen $h0l$, wenn $h + l \neq 2n$ und $0k0$, wenn $k \neq 2n$.

Die Raumgruppe der $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist schon früher von Hoffmann und Mark¹⁾ und von Zachariasen²⁾ ermittelt worden: C_{2h}^5 . Desgleichen des KClO_3 — C_{2h}^2 ebenfalls von Zachariasen³⁾. Es erübrigt sich hier deshalb nur diese Angaben zu prüfen.

- 1) H. Hoffmann, H. Mark, Z. physik. Chem. 111 (1924) 321.
- 2) W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. 89 (1934) 442.
- 3) W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. 71 (1929) 501.

Die reziproke Periode der Oxalsäure läßt sich schematisch auf 3 Schichtebenen darstellen, wie in Fig. 4 gezeigt.

Die Gesetzmäßigkeit der Auslöschungen $0k0$ wurde aus den Aufnahmen um $[001]$ resp. $[100]$ bestimmt. Man erkennt mit einem Blick, daß eine primitive Translationsperiode vorliegt. Die Punktanordnung entspricht eindeutig der Raumgruppe C_{2h}^5 des monoklinen Raumsystems, denn es lassen sich daraus die Gesetzmäßigkeiten der Auslöschungen sofort ablesen: es fehlen die Interferenzen $h0l$ wenn $h + l \neq 2n$ und $0k0$ wenn $k \neq 2n$ ist. Nach Mark¹⁾ entspricht das der erwähnten Raumgruppe. Noch übersichtlicher wird das Verfahren, wenn man aus den Tabellen schon früher die reziproke Periode nach Muster der Fig. 4 zeichnet. Man braucht die Zeichnungen dann nur zu vergleichen. Es wäre jedoch ein Fehler, die Raumgruppe einfach aus der Übereinstimmung der vorhandenen Interferenzen mit denen der theoretisch geforderten zu bestimmen, sondern es ist auch hier die übliche Ausschaltungsmethode zu verwenden. Da das nun bezüglich der Oxalsäure durch Hoffmann und Mark schon durchgeführt worden ist, so kann eine nähere Diskussion unterbleiben.

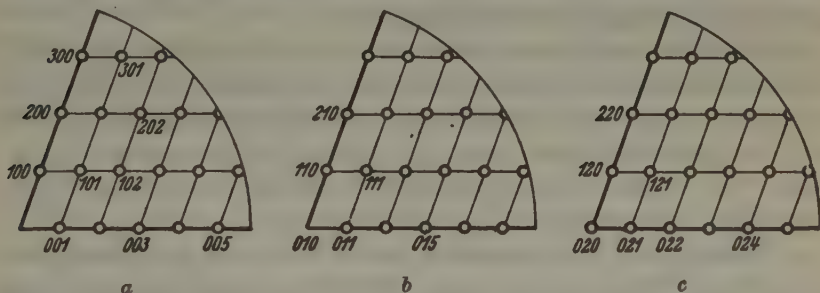


Fig. 5. Die reziproke Periode des $KClO_3$. Drehachse des Kristalls: $[010]$; $CrK\alpha_1$ -Strahlung; a = Äquatorschichtebene; b = 1-, 3-te ... Schichtebene; c = 2-, 4-te, ... Schichtebene. Ausgelöscht sind die Interferenzen $0k0$, wenn $k \neq 2n$.

In analoger Weise wurde die reziproke Periode des $KClO_3$ bestimmt. Auch hier genügen eigentlich schon zwei Drehkristallaufnahmen um die Hauptachsen $[010]$ und $[100]$; das Ergebnis ist in Fig. 5 dargestellt.

Das primitive Gitter erkennt man beim $KClO_3$ noch leichter als im vorigen Fall. Wie ersichtlich, sind nur Auslöschungen der Art $0k0$, wenn $k \neq 2n$, vorhanden, was den reziproken Gittern nach zu urteilen den Raumgruppen C_2^2 und C_{2h}^2 entspräche. Die Zugehörigkeit des $KClO_3$ zur prismatischen Klasse des monoklinen Systems (nach Zachariasen)

1) H. Mark, Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, 1926, S. 387.

schließt aber die erste der beiden aus und es kann somit das $KClO_3$ eindeutig in die Raumgruppe C_{2h}^2 eingeordnet werden.

Die gegenseitige Kontrolle der vorhandenen Interferenzpunkte beim Zusammensetzen des räumlichen Gitters trat beim $KClO_3$ zutage. Auf der Aufnahme um die $[010]$ -Achse war die Interferenz 004 nicht vorhanden, konnte aber auf der um $[100]$ sicher festgestellt werden. Das Vorhandensein von 004 kann somit nicht bezweifelt werden.

Zusammenfassung.

Unter der Voraussetzung, daß sich der rotierende Kristall im Zentrum einer kugelförmigen Kamera befindet, wurden die reziproken Konstanten fürs monokline System, die Länge der Fahrstrahlen und die der Fahrstrahlprojektionen auf die Zeichenebene abgeleitet.

Das Konstruieren der räumlichen reziproken Gitter wird am Beispiel von $(COOH)_2 \cdot 2 H_2O$ gezeigt. Es erwies sich dabei, daß die Konstruktion nach Vermessung der 2ϑ - und der 2α -Winkel (auf den Drehkristallaufnahmen) verhältnismäßig leicht, schnell und ohne weitläufige und zeitraubende Berechnungen durchzuführen ist.

Im Fall des monoklinen Kristalls sind nur 2 Drehaufnahmen (um 010, 100 oder 001), bei vorheriger Kenntnis der 4 Konstanten, notwendig, um die Translationsgruppe festzustellen und die reziproke Periode (Übersicht über alle möglichen vorhandenen und ausgelöschten Interferenzen) abzuleiten. Eine Goniometrierung des Äquators wird nur in besonders schwierigen Fällen notwendig.

Die reziproke Periode (dargestellt auf 3 reziproken Schichtebenen) der Oxalsäure $(COOH)_2 \cdot 2 H_2O$ und des $KClO_3$ wurde gezeichnet und deren vollständige Übereinstimmung mit der theoretisch geforderten gezeigt. Nach entsprechender Diskussion läßt sich dann die wahrscheinlichste Raumgruppe feststellen.

Herrn Priv.-Doz. O. Mellis sind wir für einige erteilten Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Eingegangen am 16. März 1942.

Die Kristallographie von Cäsiumfluorsulfonat, $CsSO_3F$.

Von H. Seifert, Halle (Saale).

Einleitung.

Über die kristallographischen Eigenschaften von Alkalifluorsulfonaten RSO_3F wurde verschiedentlich kurz berichtet, so im Rahmen der kristallchemischen Bearbeitung der Fluoroxyverbindungen (1) oder im Bericht über regelmäßige Verwachsungen (2). Über die engeren kristallchemischen Beziehungen in der Perchlorat-Borfluoridreihe liegt bisher nur ein kurzes Autoreferat (3) vor.

Nach allem darf jedenfalls als bekannt vorausgesetzt werden, daß die Fluorsulfonate von Kalium, Ammonium, Rubidium kristallstrukturell dem Baryttypus angehören. Es wurde bisher nur kurz erwähnt, daß das Cäsiumsalz aus der Reihe herausfällt. Die hierüber angestellten, bisher unveröffentlichten Untersuchungen seien hier nachgetragen.

Makrokristallographie.

Das von W. Lange (4) hergestellte Salz ließ sich trotz der langsamen hydrolytischen Spaltung bei vorsichtigem Arbeiten in Platingefäßen gut aus Wasser umkristallisieren. Es ergaben sich dünne farblose quadratische, auch rechteckig verzerrte Täfelchen nach der Basis (001), deren randliche Umgrenzung von den Flächen einer tetragonalen Bipyramide (hhl) gebildet wird, oder eben diese durch die Basis abgestumpfte und nach ihr dicktaflige bipyramidale Formen; meist liegen sie mit der Basis auf. Maximale Größe der Seitenkanten in (001) etwa 0,4 mm.

Die goniometrische Vermessung einer größeren Zahl von Kristallen ergab

	gem.	ber.
(001): (hhl) = $^{\circ}60^{\circ} 41' \pm 6'$		—
(hhl): ($h\bar{h}l$) = $^{\circ}76^{\circ} 12' \pm 10'$		$^{\circ}76^{\circ} 8'$

Es leitet sich ab ein morphologisches Achsenverhältnis

für $l/h = 1$	$a : c = 1 : 1,2592 \pm 0,0051$
für $l/h = 2$	$a : c = 1 : 2,5184 \pm 0,0102$

Die Kristalle besitzen eine recht gute Spaltbarkeit nach der Basis.

Da sie optisch meist ein gestörtes Achsenbild zeigten, wurden sie zunächst für rhombisch-pseudotetragonal gehalten (vgl. (3), (4)). Der optische Charakter ist negativ. Die Lichtbrechung ist bestimmt durch die folgenden Daten (Immersionsmethode):

$$\begin{aligned}\omega &= 1,4755 \pm 0,0005 & \varepsilon - \omega &= -0,011 \\ \varepsilon &= 1,4645 \pm 0,0005\end{aligned}$$

Das spezifische Gewicht mußte erheblich höher liegen als 3,382 (Methylenjodid + Jodoform).

Die Achsenebene des kleinen scheinbaren Achsenwinkels (vgl. vorher) liegt parallel einer der Kanten [110]. Es scheint, daß diese Anomalie mit solchen des Wachstums zusammenhängt; jedenfalls wurde bei sehr dünnen Täfelchen letzter Ausbildung (bei vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels unter dem Exsikkator) häufig Einschlußreichtum von vier Sektoren außerhalb eines skelettartigen Gerüsts kompakter Gratbahnen [100] beobachtet. Diese letztere Richtung tritt auch als Skelettachse von Kristallskeletten, hauchdünn nach der Basis, auf.

Strukturelles.

Zur Strukturbestimmung dienten je eine Pulver- und eine Drehaufnahme nach c [001]. Die Aufnahmen verdanke ich noch der Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. G. Menzer-Berlin, dem auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Die Aufnahmebedingungen waren wie folgt. Die Kammer mit 6,3 cm langer, 2 mm hoher und 1 mm breiter Spaltblende hatte einen Durchmesser von 58 mm; die Strahlung lieferte eine Siegbahn-röhre mit Kupferantikathode bei etwa 12–15 mA und etwa 30–40 kV Spannung. Die β -Strahlung wurde bei der Pulveraufnahme von einer Ni-Folie weitgehend absorbiert. Die Belichtungszeit betrug

für die Pulveraufnahme (Nr. 285) 120 Minuten,

für die Drehkristallaufnahme (Nr. 287) 100 Minuten.

Das Pulver für die Debye-Aufnahme befand sich als Überzug auf einem dünnen Glasstäbchen und war mittels Kollodium dort aufgetragen; die Stäbchenkorrektur hatte mit $r = 0,35$ mm zu erfolgen.

Die quadratische Form, die die sämtlichen beobachteten Interferenzen der Pulveraufnahme befriedigt, lautet

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c_0^2} l^2 = Q (h^2 + k^2) + Q' l^2$$

mit

$$Q = 0,01877 \pm 0,00004$$

$$Q' = 0,002958 \pm 0,000004.$$

Diese Q -Werte sind als Mittel aus einer größeren Zahl von Reflexen des ganzen Films gewonnen. Hieraus errechnete sich

$$a_0 = 5,610 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 14,133 \pm 0,009 \text{ \AA}$$

Das röntgenographische Achsenverhältnis ist danach

$$a : c = 1 : 2,5187 \pm 0,0021,$$

das morphologische war

$$a : c = 1 : 2,5184 \pm 0,0103.$$

Zur Ermittlung der Gitterkonstanten a_0 wurden ferner die in α_1 und α_2 aufgespaltenen Interferenzen von (640) auf dem Äquator der Drehaufnahme herangezogen; die zehnmahlige Ablesung der Reflexe lieferte [ohne Eichfehler (0,1 %) und Filmdickenfehler (0,02 %)]

$$h^2 + k^2 = 52$$

$$\text{für } \alpha_1: \frac{\theta}{2} = 81^\circ,094 \pm 0,032; \quad \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,97603 \pm 0,00018$$

$$\text{für } \alpha_2: \frac{\theta}{2} = 81^\circ,972 \pm 0,010; \quad \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,98052_s \pm 0,00005$$

$$Q_{\alpha_1} = 0,018770 \pm 0,000003$$

$$Q_{\alpha_2} = 0,018856_s \pm 0,000001.$$

Berücksichtigt man noch die genannten Fehler, erhält man

$$a_0 = 5,611 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

Vergleichsweise führten die Schichtlinienabstände der Drehaufnahme zu folgendem Ergebnis für die zweite Gitterkonstante c_0 :

$$l = 1 \quad c_0 = 13,96 \pm 0,11 \text{ \AA}$$

$$l = 2 \quad = 13,82 \pm 0,30 \text{ \AA}$$

$$l = 3 \quad = 13,88 \pm 0,09 \text{ \AA}$$

$$l = 4 \quad = 14,00 \pm 0,12 \text{ \AA}.$$

Die Tabelle I enthält die Auswertung der Pulveraufnahme. Dabei sind die Glanzwinkel bereits der Kammer- und der Stäbchenkorrektur unterworfen. Erstere beträgt hier — 0,8 %, die zweite besteht darin, die Winkel $\frac{\theta}{2}$ nach der ersteren noch um $1,4 r (1 - \sin^2 \frac{\theta}{2})$ zu verringern. (Eine sinnngemäße Korrektur war für das Kriställchen der Drehaufnahme mit $r = 0,8 \text{ mm}$ vorzunehmen.) Die Werte für $\frac{\theta}{2}$ (korrr.) sind die Mittel aus drei Ablesungen; die Intensitäten wurden in acht Stufen visuell geschätzt (s. s. st. = sehr, sehr stark bis s. s. schw. = sehr sehr schwach).

Tabelle I.

Pulveraufnahme von Cäsiumfluorsulfonat. Cu-Antikathode

Intensität	$\frac{\theta}{2}$ (korr.)	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ (gef.)	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ (ber.)	<i>h k l</i>
s. schw.	11,64	0,0407	0,0403	β 112
s. s. st.	12,78	0,0489	{ 0,0474 0,0494	004 112
mst.	15,89	0,0750	0,0751	200
s. s. schw.	17,11	0,0866	0,0869	202
m.	17,72	0,0926	0,0928	105
schw.	18,13	0,0968	0,0968	211
s. s. schw.	18,68	0,1026	{ 0,0984 0,0999	β 123 β 204
st. bis s. st.	20,40	0,1215	{ 0,1205 0,1224	123 204
s. s. schw.	21,58	0,1352	0,1337	β 107
st.	22,29	0,1439	0,1441	116
schw.	22,81	0,1503	0,1502	220
m.	23,85	0,1634	0,1638	107
s. schw.	24,45	0,1714	0,1679	125
			0,1719	301
s. schw.	25,22	0,1815	0,1816	206
(s.) schw.	25,81	0,1895	0,1894	008
s. st.	26,48	0,1988	{ 0,1975 0,1995	224 312
mschw.	29,25	0,2387	0,2389	217
schw.	29,83	0,2474	0,2470	321
(s.) schw.	30,53	0,2580	0,2585	109
s. schw.	31,46	0,2724	0,2707	233
mst.	32,88	0,2946	0,2943	316
s. schw.	34,39	0,3190	0,3180	325
mst.	35,20	0,3323	0,3335	1.1.10
schw.	35,63	0,3394	0,3396	228
mschw.	36,21	0,3489	0,3477	404
			0,3497	332
mschw.	37,83	0,3762	0,3754	420
(s.) schw.	38,77	0,3921	0,3931	415
(s.) schw.	39,71	0,4082	0,4087	309
mst.	40,67	0,4248	0,4228	424
			0,4262	0.0.12
(s.) schw.	41,86	0,4454	0,4444	336
s. s. schw.	42,89	0,4632	0,4641	147
s. s. schw.	43,49	0,4736	{ 0,4722 0,4722	431 501

Tabelle I (Fortsetzung).

Intensität	$\frac{\theta}{2}$ (korr.)	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ (gef.)	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ (ber.)	$h k l$
m.	44,04	0,4833	0,4820	426
			0,4837	3.1.10
			0,4838	329
m.	45,02	0,5003	0,4959	433
			0,4959	503
			0,4999	512
s. s. schw.	47,64	0,5461	0,5433	505
			0,5433	435
			0,5473	521
schw.	48,61	0,5629	0,5648	428
schw.	49,41	0,5767	0,5710	523
schw.	50,31	0,5921	0,5946	516
s. schw.	50,77	0,6000	0,6006	440
schw.	51,71	0,6161	0,6143	437
			0,6143	507
			0,6183	525
s. s. schw.	52,76	0,6338 ¹⁾		
maschw.	53,72	0,6498	0,6480	444
			0,6500	532
s. s. schw.	55,37	0,6771	0,6757	600
s. s. schw.	{ 56,94	0,7025	0,6975	611
	{ 57,49	0,7112	0,7072	446
s. schw.	58,07	0,7203	0,7211	613
s. schw.	58,44	0,7261	0,7231	604
schw.	59,64	0,7445	0,7447	356
			0,7508	620
s. s. schw.	60,39	0,7559	0,7578	0.0.16
schw.	61,22	0,7682	0,7685	165
s. s. schw.	? 61,89	0,7781	0,7725	541
s. schw.	62,54	0,7874	0,7901	448
schw.	63,40	0,7996	0,7962	543
			0,7982	624
s. schw.	65,63	0,8297	0,8276	538
s. s. schw.	? 70,63	0,8900	0,8436	455
			0,8476	631
			0,8713	633
s. s. schw.	72,79	0,9125	0,9146	547
s. s. schw.	73,76	0,9218	0,9227	701
s. schw.	76,95	0,9491	0,9503	552
			0,9503	712
s. st.	80,89	0,9749	0,9760	640

1) Ungedeutete, wahrscheinlich fremde Linie.

Die Prüfung der Auslöschungsregeln der Diagramme zeigt, daß die Zelle raumzentriert ist (I''). Es reflektieren nur Ebenen, deren Indizes sämtlich gerade sind oder deren nur einer gerade ist. Die speziellen Auslöschungen führen auf die Raumgruppe C_{4h}^6 ; (001) reflektiert nur in 4., 8., ... Ordnung, die ($h k 0$) nur mit $h = 2n$, $k = 2n$. Auf den Schichtlinien des Drehdiagramms um [001] wurden die folgenden Interferenzen beobachtet:

$$\begin{aligned} l = 0: & 220, 420, 440, 600, 620, 640; \\ l = \pm 1: & 211, 321, 501, 431, 521, ?611, 541, 631, 701; \\ l = \pm 2: & 112, 312, 332, 152, 532, 552, 712; \\ l = \pm 3: & 123, 233, 413, 433, 503, 613, 543, 633; \\ l = \pm 4: & 204, 224, 424, 444, 604, 624. \end{aligned}$$

Überhaupt erkennt man bei einem Überblick schnell die Übereinstimmung mit allen bekannten typischen Eigenschaften einer Struktur des Scheelittypus (siehe etwa die vergleichende Zusammenstellung bei L. Birckenbach und F. Buschendorf (5)). Die Zelle enthält vier Moleküle $CsSO_3F$; die Atomanordnung ist die folgende

$$\begin{aligned} 4 \text{ S in } & [000] [0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}] [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}] [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}] \\ 4 \text{ Cs in } & [00 \frac{1}{2}] [0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}] [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0] [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}] \\ 16 (O + F) \text{ in } & [xyz] [x\bar{y}z] [x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z] [x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z] \\ & [\bar{y}x\bar{z}] [yx\bar{z}] [\bar{y}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z] [y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z] \\ & [\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z] [\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z] [\frac{1}{2} + x, y, \frac{3}{4} - z] \\ & [\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{3}{4} - z] \\ & [\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z] [\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z] \\ & [\frac{1}{2} - y, x, \frac{3}{4} + z] [\frac{1}{2} + y, x, \frac{3}{4} + z] \end{aligned}$$

Da die Raumgruppe nur eine 16zählige Punktlage enthält, müssen die O^{--} und F^- , wie von vorn herein angenommen, statistisch auf diese Punktlage verteilt sein.

Da in der Raumgruppe S_4^2 , die jedoch wie C_4^6 schon durch das deutliche Fehlen von Reflexen $h_u h_u 0$ ausgeschlossen scheint, eine Aufspaltung der 16zähligen Punktlage in nur 8zählige möglich ist, so kann diese Symmetrierniedrigung ebenfalls außer Betracht bleiben (vgl. J. A. A. Ketelaar und E. Wegerif (6)).

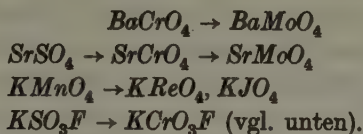
Auf die Ermittlung der Parameter der O^{--} und F^- wurde in anbetracht des hohen Streuvermögens der Cs-Ionen für die vorliegende Untersuchung verzichtet. Sie dürfte jedoch angesichts der nachfolgenden kristallchemischen Erörterungen von Interesse sein.

Die röntgenographische Dichte berechnet sich zu

$$D = 3,4393 \pm 0,0035.$$

Kristallchemisches.

Die kristallchemischen Beziehungen von Baryt- und Scheelittypus waren bisher durch die Erfahrung gegeben, daß dieser morphotrope Übergang durch Vergrößerung des Radius des Zentralions B erreicht wurde, auf dem Wege über den Monazittypus oder direkt, wie die folgenden Salzpaare zeigen:



Ferner galt schon lange der Scheelittypus als sehr tolerant, d. h. für einen weiten Bereich von Radienverhältnissen, sei es von $R_A : R_x$ als auch von $R_B : R_x$, beständig, was häufig nur unvollkommen seinen Ausdruck in Grenzwerten des morphologischen Achsenverhältnisses c/a fand.

Von besonderem Interesse ist nun jetzt der Morphotropieeffekt



Zum ersten Male erschien er mir hier vor Jahren durch Vergrößerung des Kations im Baryttypus bewirkt, eine nur durch die Existenz der Fluoroxysäure erzielbare neue Möglichkeit. Der Scheelittypus ist dadurch zugleich erstaunlich erweitert bis zu einem Achsenverhältnis von 2,51. Inzwischen waren auch von J. A. A. Ketelaar (6, 7) andere Fluoroxysalze mit gleichem Effekt als hierhergehörig nachgewiesen, $KCrO_3F$ und $CsCrO_3F$. Auf die kristallchemische Bedeutung des ersteren war von mir schon vor vielen Jahren (1) hingewiesen. Es haben

$KCrO_3F$:	$R_A : R_x = 1,00$	$R_B : R_x = 0,30$	$c/a = 2,36$
$CsCrO_3F$:	$= 1,25$	$= 0,26$	$= 2,541$
$CsSO_3F$:	$= 1,25$	$= 0,26$	$= 2,518$.

Die Alkaliperjodate blieben wie die Alkaliperrhenate demgegenüber fast durchweg noch im gewohnteren Bereich des Typus; allein ein β - $TlReO_4$ hat schon einen Wert von $c/a = 2,314$. Daneben sei auch das Salz $KOsO_3N$ (F. M. Jaeger und J. E. Zanstra (8)) mit $c/a = 2,312$ besonders erwähnt.

Im ganzen ist es jedoch nicht so einfach, wie J. Beintema (9), wiewohl er eingehend die Einflüsse der Ionenradiengrößen wie auch der Polarisationsverhältnisse diskutiert, meint, daß nämlich ein Wert des Achsenverhältnisses von etwa $c/a = 2,31$ die obere Grenze des Scheelittypus bilde und dann der Umschlag in den Pseudoscheelittypus erfolge. Man muß die Untersuchung mindestens auf dem Verhältnis $R_A : R_x / R_B : R_x$ aufbauen (vgl. V. M. Goldschmidt (10)). Hier zeigt schon das von Ketelaar gegebene

Schema der Verbindungen ABX_4 (6) ebenso wie eine diagrammatische Darstellung im Koordinatensystem mit den Werten $R_A:R_z$ gegen $R_B:R_z$ (nach dem Verfahren von Goldschmidt) — sie sei an dieser Stelle nicht reproduziert — die komplizierteren Verhältnisse des Einbruchs der Pseudoscheelitstruktur, zumal die bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten Dimorphieverhältnisse einiger dieser Verbindungen offenbar noch nicht ganz geklärt sind.

Für das uns vorliegende Salz bemerkenswert sind Kristalltracht und -habitus sowie die gute basale Spaltbarkeit, außerdem der optisch negative Charakter. In dieser Beziehung muß daran erinnert werden, daß für manche Salze des Typus schon lange gelegentlich undeutliche bzw. unvollkommene Spaltbarkeiten nach der Basis angegeben sind. Interessanterweise zeichnen sich gerade die Perrhenate auch durch bevorzugtes Auftreten der nächst flacheren Bipyramide aus; das Natriumsalz wurde sogar in »sechseitigen tafligen« Kristallen beschrieben. Ebenso wird für sie eine basale Spaltbarkeit verzeichnet.

Optisch negativ sind aus der Reihe noch das Bleimolybdat und das Bleiwolframat. Vermuten möchte ich es für die Fluorochromate, was von Ketelaar leider nicht untersucht ist¹⁾.

Die Diskussion über die Parameter der Sauerstoffionen im Scheelit-typus ist keineswegs abgeschlossen. Die für die verschiedenen Salze jeweils angegebenen unterscheiden sich bekanntlich erheblich hinsichtlich der Drehung der *O*-Tetraeder gegen die kristallographischen Achsenrichtungen und in deren Stauchung nach der *c*-Achse. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß doch offenbar der schwankende optische Charakter und die basale Spaltbarkeit — beide gehen vornehmlich, doch nicht immer so symbar, das optisch negatives Verhalten in Verbindung mit der Spaltbarkeit beobachtet wird — darauf hindeuten, daß die Tetraeder in durchaus verschiedener Weise bei den verschiedenen Salzen des Typus deformiert zu denken sind. Dies lernt man auch aus der einfachen Liste der Salze, wenn man sie nach dem Wert des Achsenverhältnisses *c/a* anordnet und die absoluten Werte der Gitterdimensionen einer vergleichenden Betrachtung unterzieht. Für das Cäsiumfluorsulfonat jedenfalls möchte man wohl

¹⁾ Inzwischen konnte eine optische Untersuchung dieser Salze durchgeführt werden. Danach ist das Kaliumfluorochromat $KCrO_3F$ optisch positiv (mit gleichen Anomalien wie für das Cäsiumfluorsulfonat hier beschrieben), zeigte aber auch keine basale Spaltbarkeit. Das Cäsiumfluorochromat $CsCrO_3F$ erwies sich in der Tat als optisch negativ, jedoch ohne daß sich eine deutliche Spaltbarkeit gezeigt hätte. Für die Herstellung der Kristalle bin ich Herrn Prof. Dr. Stamm (Chem. Inst. d. Univ. Halle) sehr zu Dank verpflichtet.

stärker tetragonal deformierte und abgeflachte »Tetraeder« der Anionkomplexe annehmen.

Schluß. Zusammenfassung.

Das Cäsiumfluorsulfonat $CsSO_3F$ wird nach seinen makrokristallographischen Eigenschaften gekennzeichnet. Seine Struktur gehört in den Scheelittypus und hat die folgenden Gitterkonstanten: $a_0 = 5,611 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c_0 = 14,133 \pm 0,009 \text{ \AA}$, $a:c$ (röntg.) $= 1:2,5187 \pm 0,0021$. Die Ionen O^{--} und F^- nehmen gemeinsam eine 16zählige Punktlage in der Raumgruppe C_{4h}^{60} ein.

Es werden einige kristallchemische Betrachtungen über die Stellung des Salzes in der Scheelitgruppe angestellt. Besonders bemerkenswert erscheint die Verknüpfung von optisch negativem Charakter der Doppelbrechung mit guter basaler Spaltbarkeit. Sie ist wichtig zur Beurteilung der Parameter für die O^{--} (und F^-), somit der Drehung der $[BX_4]$ -Tetraeder gegen die kristallographischen Achsen und ihrer Stauchung nach der c -Achse.

Schrifttum.

1. H. Seifert, Z. Kristallogr. **81 A** (1932) 396.
2. H. Seifert, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **20** (1936) 324.
3. H. Seifert, Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **14** (1929) 73.
4. W. Lange, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 962.
5. L. Birckenbach u. F. Buschendorf, Z. physik. Chem. [B] **16** (1927) 102.
6. J. A. A. Ketelaar u. E. Wegerif, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57** (1938) 1269.
7. J. A. A. Ketelaar u. E. Wegerif, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 948.
8. F. M. Jaeger u. J. E. Zanstra, Proc. Acad. Amsterdam **35** (1932) 610.
9. J. Beintema, Z. Kristallogr. **97** (1937) 300.
10. V. M. Goldschmidt, Hdwch. d. Naturwiss. (2. Aufl.) **5** (1934) 1138.

Halle (Saale), Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität, im März 1942.

Eingegangen am 21. März 1942.

Bücherbesprechungen.

W. G. Burgers, **Rekristallisation, verformter Zustand und Erholung.** Handbuch der Metallphysik, herausgegeben von G. Masing, Band III, II. Teil. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., 1941. VI, 538 Seiten, 234 Figuren. Preis RM. 56,—, Lw. RM. 58,—.

Nach einer allgemeinen Einleitung, die neben grundlegenden Begriffsbestimmungen einen Überblick über die einschlägigen experimentellen Methoden vermittelt, werden zunächst für sich abgetrennt die Rekristallisationserscheinungen an nichtbearbeiteten Körpern, die Phänomene der sog. Sammelrekristallisation, besprochen. Der Behandlung der eigentlichen Rekristallisation bearbeiteter Körper geht eine (74 Seiten umfassende) Darstellung des kaltverformten Zustandes und der Erholung von der Kaltverformung (36 Seiten stark) voraus. Anschließend werden von den Gesetzmäßigkeiten der elementaren Rekristallisationsvorgänge in kaltverformten Proben ausgehend Rekristallisationsgefüge, Rekristallisationstemperatur und -dauer, der Einfluß von Verunreinigungen und Legierungsbestandteilen, die Zusammenhänge mit der Verfestigung und der Plastizität systematisch dargestellt. Der Text wird dabei durch zahlreiche Gefügebilder (Makro- und Mikroaufnahmen), Röntgendiagramme, graphische Darstellungen experimenteller Befunde und schematische Skizzen ihrer Deutung anschaulich gemacht, der Zusammenhang mit der Originalliteratur durch ausführliche Register gegeben. Die Darstellung ist 1939 abgeschlossen worden; indessen sind später erschienene Arbeiten durch eingeschobene Zusätze berücksichtigt.

Der Plan des Verfassers, die Rekristallisationserscheinungen unter möglichst weitgehender Berücksichtigung der in den letzten 10 bis 15 Jahren erschienenen grundlegenden Arbeiten zusammenfassend zu behandeln, hat sich kein leichtes Ziel gesetzt, und es ist deshalb um so erfreulicher, daß dieses Ziel durch die vorliegende Darstellung erreicht worden ist. Daß diese eine stark persönliche Note erhalten konnte, entspricht dem wesentlichen Anteil, den der Verfasser selber an der Bearbeitung des von ihm nun in Buchform behandelten Gegenstandes hat. Zur Abrundung wäre eine Erweiterung auf das Gebiet der Warmverformung wünschenswert, welche in der jetzigen Darstellung nur durch wenige Hinweise berührt wird.

Wenn in einem Beitrag für das Handbuch der Metallphysik naturgemäß die Metalle im Vordergrund stehen, so vermittelt das Burgersche Buch dennoch so viel an allgemeinen Erkenntnissen und sind die Metalle andererseits für die Erscheinungen der Rekristallisation derart begleitend, daß es auch vom Kristallographen und Mineralogen mit Gewinn zu Rate gezogen wird. Die Ausstattung des Buches bedarf keiner Empfehlung. Rein drucktechnisch hätte es sich gelohnt, die Röntgendiagramme sämtliche in gleicher Art wiederzugeben und sie nicht teils als Positive, teils als Negative zu reproduzieren.

Brandenberger.

A. Kochendörfer, **Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen.** (Reine und angew. Metallkunde in Einzeldarstellungen, herausgegeben von W. Köster, Bd. 7). Berlin: Springer 1941. XI, 312 S. mit 91 Abb. Brosch. RM. 27,— gebunden RM. 28,50.

Das vorliegende Werk, das in der Reihe „Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen“ erschienen ist, gibt die Entwicklung der Theorie der plastischen Verformung von Einkristallen und vielkristallinen, metallischen Werkstoffen seit dem Jahre 1935 wieder und knüpft an die Bücher von Schmid und Boas, »Kristallplastizität«, und Elam, »Distortion of Metals Crystals«, an. Es ist in der Hauptsache eine zusammenfassende Darstellung der Forschungsergebnisse des Verfassers auf diesem Gebiete. Das Ziel dieser Arbeiten war die Erkenntnis einzelner Teilvorgänge während der allgemeinen plastischen Verformung, das Auffinden und die mathematische Fassung der zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten. Das zu erreichen, ist zur Zeit nur durch Benutzung gewisser Modellvorstellungen möglich. Die durch die halbempirischen Methoden gefundenen mathematischen Formeln tragen natürlich die Mängel menschlicher Erkenntnis in sich. Trotz allem ist es jedoch erstaunlich, wie weit das plastische Verhalten der Metalle mit Hilfe dieser Annahmen erfaßt und erklärt werden kann.

Im ersten Kapitel des Buches wird die einsinnige homogene Verformung von Einkristallen behandelt mit der Darlegung der experimentellen Methoden sowie der Versuchsergebnisse. Im Anschluß daran wird das atomistische Bild der Gleitung gegeben. Das plastische Verhalten wird auf die Mosaikstruktur der Realkristalle zurückgeführt, wobei der erste Schritt der Gleitung an den Mosaikblockgrenzen durch »Versetzung« ausgelöst wird und die plastische Verformung also unter Bildung, Wandern und Auflösen von Versetzungen durch das Atomgitter wandert. Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit werden im Rahmen dieser Vorstellung erörtert und formelmäßig erfaßt. Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit den experimentellen Ergebnissen und der Theorie der homogenen Wechselverformung von Einkristallen, Kapitel 3 in entsprechender Weise mit der inhomogenen Verformung von Einkristallen. Um für diesen Verformungsmechanismus eine Zustandsgleichung zu erhalten, war es weiterhin erforderlich, die elastischen Verzerrungen der Gleitlamellen mit in das gewonnene Bild einzubeziehen. Hiermit ist es möglich, den Eigenspannungszustand inhomogen verformter und entlasteter Einkristalle wiederzugeben, der sich im Bauschinger Effekt auswirken kann. In den folgenden Kapiteln 4 und 5 wird auf Grund der Erkenntnisse der bei inhomogener Verformung von Einkristallen auftretenden Vorgänge das plastische Verhalten von vielkristallinen Metallen experimentell und theoretisch erörtert. Mit diesen beiden Kapiteln wird die Beziehung zur Technik hergestellt; denn hier ist es gelungen, ein mathematisches Bild zu entwerfen, das das technologische Verhalten der metallischen Werkstoffe mit guter Annäherung wiedergibt. Im 6. Kapitel ist ein mathematischer Anhang gebracht. Ein ausführliches Schrifttums-, sowie ein Sachverzeichnis beschließen das Buch.

Die Bedeutung dieses Werkes ist offenbar.

Wallbaum.

C. Weygand, *Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle*. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 2, Abschnitt III C. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., 1941; 192 Seiten, 20 Figuren. Brosch. RM. 22.—.

Im ersten Teil dieses Buches erfahren die Flüssigkeiten, insbesondere die kristallinen, eine Darstellung auf 47 Seiten. Wie man erfährt, soll von W. Kast in einem späteren Abschnitt des Handbuches die Physik der flüssigen Kristalle behandelt werden, während hier ausschließlich die chemische Morphologie zur Sprache kommt. Eine einheitliche Diskussion dieses Gebietes wäre zu begrüßen gewesen. Der Einfluß des Molekülbaues, besondere Einflüsse, die für das Auftreten in kristallin-flüssiger Form verantwortlich sind, die Natur der *Pl*- und *Bz*-Formen u. a. m. werden anschaulich geschildert, wobei der Leser öfters durch originelle Sätze gefesselt wird. — Der zweite Teil behandelt auf etwa 140 Seiten die Probleme: Keimbildung, Wachstum, Vielgestaltigkeit, Verwandtschaft, Milieu, die einer morphologischen Betrachtungsweise besonders zugänglich sind, in gediegener, übersichtlicher Form.

W. Nowacki.

H. Strunz, **Mineralogische Tabellen.** Im Auftrage der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1941. XII, 287 S. Mit 73 Fig. im Text. RM. 19,80, geb. RM. 21,—.

Die Umgestaltung, welche die beiden vergangenen Jahrzehnte für die Mineralogie gebracht haben, kann kaum deutlicher vor Augen geführt werden als durch einen Vergleich der Einleitung zu den Mineralogischen Tabellen von Groth/Mieleitner aus dem April 1921 mit der Einführung in die Kristallchemie, die den eigentlichen Tabellen von H. Strunz vorausgeschickt ist. Dort eine Systematik, die sich auf Grund chemischer Spekulationen und Isomorphiebeziehungen noch mit der »Konstitution« der Mineralien, insbesondere der Silikate, eigentlich in Analogie der organischen Moleküle abmüht, obwohl Groth den Molekülbegriff für einfach zusammengesetzte Kristalle in weitzblickender Voraussicht längst aufgegeben hatte; hier ein, wenn auch noch nicht fertiges, aber auf den Grundlagen der röntgenographischen Strukturbestimmung sicher begründetes Gebäude unseres Wissens vom Stoff im Zustande des Kristalles! Es ist sehr dankenswert, daß zumal für den Gebrauch der neuen Mineralogischen Tabellen in Händen der jungen Chemiker und Naturwissenschaftler in diesem allgemeinen Teil alles zum Verständnis der Min. Tab. mitgegeben wird, was sich der Anfänger erst aus anderen Büchern zusammensuchen müßte, und schon um dieses allgemeinen Teiles willen möchte man dem Buche eine recht weite Verbreitung in den Kreisen der Studierenden und Interessenten an der Mineralogie wünschen.

Nach den grundlegenden Definitionen enthält dieser Teil eine interessante Gegenüberstellung der Grundgesetze der Kristalle als geometrischer wie als physikalischer Gebilde, je eine Tabelle der Elemente mit Atomgewicht und Ordnungszahl, des Periodischen Systems, der 32 Kristallklassen und der 230 Raumgruppen ist beigelegt. Die für den fruchtbringenden Gebrauch der Tabellen notwendigen Begriffe der Isotopie, Isomorphie und Diadochie werden erörtert, man erfährt das Wichtigste über die Größe und Artung der Kristallbausteine und über die Bindungsarten. Schließlich werden die wichtigsten Gittertypen vorgeführt, unterstützt von klaren Abbildungen und vielen Hinweisen auf die verwandtschaftlichen Beziehungen untereinander, so daß der Leser über die Grundtatsachen der Kristallchemie gut orientiert ist.

Die eigentlichen Tabellen bringen wesentlich mehr als die früheren: Neben dem Mineralnamen und der Formel findet man hier die Angabe des geometrischen Achsenverhältnisses, die Symmetrieklasse, die Dimensionen des Elementarkörpers und die Molekülzahl Z . Der große Rahmen der Systematik ist der gleiche wie früher geblieben nach den chemischen Klassen der Elemente, Oxyde, Halogenide, Sauerstoffsalze usw., wenn auch hier Vereinfachungen durch die Aufteilung nach analogen Strukturtypen vorkommen. Die Systematik im einzelnen wird vielleicht in manchem eigenwillig erscheinen. Aber wie P. Ramdohr im Vorwort der zweiten Auflage seines Lehrbuches der Mineralogie, die, eben erschienen, sich im wesentlichen der Systematik von Strunz bedient, treffend bemerkt, gibt es nicht eine »falsche« oder »richtige« Reihenfolge, in der man Mineralien aufzählen kann. Aber es gibt eine Entwicklung der Systematik in dem Sinne, daß sich ihre Grundlagen immer mehr dem inneren Wesen der durch sie geordneten Dinge anschließen. Ein solches System nähert sich dem Ideal eines »natürlichen« Systems, das wegen seiner Verbundenheit mit dem eigentlichen Wesen jedem künstlich entworfenem System vorzuziehen ist. In dieser Hinsicht muß man die in den Tabellen gewählte Aufreihung der Mineralien unbedingt als einen Fortschritt bezeichnen. Die Gesichtspunkte, nach denen dies geschieht, sind im allgemeinen Teil ausführlich dargestellt und beruhen auf der Zusammenfassung zu strukturell ähnlichen, durch isomorphe oder isotype Zusammengehörigkeit erfaßbaren Gruppen, innerhalb deren eine strenge Ordnung nach der Größe der beteiligten Ionen oder Atome durchgeführt wird, Richtlinien, die aus dem Wesen der Kristalle abgeleitet sind und nicht spekulativ von außen zugetragen. Das bedingt gegen das alte System von Groth naturgemäß manche einschneidende Änderung: So ist nach dem Vorgange von J. E. Hiller z. B. die Unterscheidung von einfachen Sulfiden und Sulfosalzen verschwunden. Letztere werden als Doppelsulfide aufgefaßt, die aber oft in recht naher Strukturbeziehung zu einfacheren Verbindungen stehen. So erscheinen Kupferkies und die Fahlerze gleich nach den strukturähnlichen einfachen Sulfiden vom Zinkblendetyp. Dem Antimontrisulfid werden die Sb_2S_3 als Komponente enthaltenden Sulfide mit Cu , Ag , Pb usw. angereiht. Da weiterhin die Sulfide mit den metallreichen und metallähnlichen Verbindungen begonnen werden und mit den metallarmen und metalloiden endigen, erscheint das der Sb -Verbindung analoge Arsentrisulfid erst gegen Ende der Sulfidgruppen. Es ist keine Frage, daß eine solche die Struktur oder wenigstens deren Dimensionen in Ähnlichkeitsgraden berücksichtigende Systematik der künstlichen Unterteilung von Sulfiden und Sulfosalzen vorzuziehen ist, spiegeln sich doch auch die paragenetischen Verhältnisse gut in ihr ab. Die Einteilung der Silikate vom Strukturstandpunkte aus ist schon zu bekannt und üblich, als daß sie hier besonders hervorzuheben wäre.

Ein weiterer Einteilungsgrundsatz, der auch die Formelschreibung zumal der sauerstoffhaltigen Salze betrifft und zuerst vielleicht überraschend wirkt, ist die konsequent und scharf durchgeführte Abtrennung der anionischen Bestandteile von den kationischen einer Verbindung. Alles, was nicht Metall ist, wird mit dem (Haupt-)Anion zusammengeschrieben, ob es sich nun um Sauerstoff, Hydroxyl, Halogene oder sonstige fremde Anionen

handelt. So werden Klassen mit und ohne fremde Anionen bei sonst ähnlicher Zusammensetzung unterschieden. Mag auch das altgewohnte Formelbild dadurch in vielen Fällen gestört erscheinen, so liegt der Nutzen eines solchen, man könnte sagen, Radikalverfahrens darin, daß man um die Gruppen der »basischen« Salze, die in den älteren Systemen immer eine gewisse Schwerfälligkeit der Unterbringung bereitet haben, herumkommt, und daß Verschiedenartiges unter einem Gesichtspunkt zusammengefaßt werden kann. Diese Neuheit in der Formelschreibung, der sich auch P. Ramdohr in seiner Mineralogie angeschlossen hat, ist ein geschickter Kunstgriff zur Unterstützung einer möglichst einfachen systematischen Übersicht. Und da er keine chemische oder strukturelle Verbindlichkeit bedeutet, kann er in gleicher Weise für bekannte wie unbekannte Strukturen angewandt werden.

Es würde zu weit führen auf alle Unterschiede des vorliegenden Systems und des früheren hinzuweisen. Erwähnt sei noch: Die Aufzählung der Hornblendemineralien wird auf der gegen die bisherige Gepflogenheit (vgl. E. Schiebold, Kristallstruktur der Silikate) verdoppelten Kieselsäurebasis $Si_{16}O_{44}$ durchgeführt, während das Lehrbuch von Ramdohr bei Si_8O_{22} geblieben ist. Der Fall zeigt deutlich den Unterschied in den Zielen einer Tabelle und eines Lehrbuches: Im ersten Falle kommt es darauf an, möglichst präzise mit einem Zahlenverhältnis, hier $Mg:Ca:Fe$ usw., die Stellung eines Minerals zu fixieren, während das Lehrbuch dem Verständnis des Studierenden mit einer Bemerkung über die Vertretbarkeit jener Elemente untereinander besser entgegenkommt als mit einer Zahl. In ähnlicher Weise könnte man die etwas fremd anmutende Schreibweise der Turmalinformel und das Nichterscheinen des Calciums in ihr verstehen.

Auch den tabellarischen Teil des Buches zeichnen die vielen Hinweise auf die verwandtschaftlichen Beziehungen von Mineralien aus, neben den in gleichem Sinne wirkenden tabellarischen Aufreihungen. Es sei besonders auf die Reihen der Alunitmineralien, der Spinelle, der Pyrochlore und Perowskite hingewiesen, die auch dem Chemiker Zusammenhänge vermitteln, die weit über eine reine Systematik hinausgehen. Man wird es in dieser Hinsicht nur begrüßen, wenn manche Mineralien anders als bisher aufgestellt werden, wie Gips und Olivin. Gut ist die Unterscheidung in Hoch- und Tiefmodifikationen an Stelle der nicht eindeutig gebrauchten α - und β -Modifikationen. Schließlich sei auch noch auf die raumsparende Ausnutzung des Inhaltsverzeichnisses zum Zwecke der Unterscheidung der notwendigen oder überflüssigen oder gar auf Fehlbestimmungen zurückzuführenden Mineralnamen, Varietäten und Pseudomorphosen hingewiesen, die durch verschiedenen Druck und besondere Zeichen ermöglicht wird.

Die Entwicklung der mineralogischen Wissenschaft kann keine Rücksicht darauf nehmen, daß viele nach dem System von Groth geordnete Sammlungen allmählich vor die Frage einer neuzeitlichen Umordnung gestellt werden. In dem sehr wohl überlegten System von Strunz ist jedenfalls ein Weg gezeigt, wie das nach dem Stande unseres heutigen Wissens sinnvoll geschehen könnte. Auch in dieser Hinsicht ist das Buch von Strunz sehr beachtenswert.

H. Steinmetz.

W. Kleber, **Angewandte Gitterphysik**. Behandlung der Eigenschaften kristallisierter Körper vom Standpunkte der Gittertheorie. Aus der Reihe: Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften. Berlin: Walter de Gruyter 1941. 175 Seiten, 54 Abbildungen im Text. Geb. RM. 12,—.

Das Buch behandelt, wie der Untertitel besagt, die gittertheoretische Deutung der Kristalleigenschaften. Es ist dies ein junges, noch ganz in den Anfängen stehendes Gebiet. Eine kritische Übersicht über das bisher Erreichte wäre von unschätzbbarer Bedeutung. Diesen Weg verfolgt das Buch allerdings nicht, sondern es will weiteren Kreisen einen Einblick in die gittertheoretische Kristallphysik und Kristallchemie verschaffen. Aus diesem Grunde ist den beiden Hauptabschnitten des Buches (Die Physik der idealen Kristallgitter. Die Realstruktur der Kristalle und ihre physikalische Bedeutung) auch ein einleitender Abschnitt über die Geometrie der Kristallgitter, die wichtigsten Methoden der Kristallstrukturbestimmung und die einfachen Strukturtypen vorausgeschickt. Für den reichen Stoff ist der Umfang des Buches zu knapp, die Ausdrucksweise daher gedrängt; einige Unklarheiten und Fehler sind wohl darauf zurückzuführen.

Der Preis für das Buch, das in Umfang und Ausstattung ein Göschchenbändchen nicht sehr wesentlich übertrifft, ist etwas hoch.

G. Menzer.

P. Niggli, **Von der Symmetrie und von den Baugesetzen der Kristalle**. Heft 4 der Reihe: Die Gestalt, Abhandlungen zu einer allgemeinen Morphologie, herausgegeben von W. Pinder, W. Troll, L. Wolf. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1941. 64 Seiten, 36 Textfiguren. Kart. RM. 5,60.

Im 4. Heft der „Gestalt“ behandelt der Verfasser die Morphologie der Kristalle und Kristallgitter. Entsprechend dem Grundgedanken der Schriftenreihe, das Gestalthaft-Anschauliche in Wissenschaft, Philosophie und Kunst hervorzuheben, bestimmen die Darstellungen der Kristallformen, Kristallsymmetrien und, in geringerem Maße, der Kristallstrukturen den Charakter des Heftes; die abstrakteren, hauptsächlich mit den Namen von Weiß und Neumann verbundenen Gedankengänge treten zurück. Einem weiteren Leserkreis, an den sich die Schrift hauptsächlich wendet, wird wohl die Fülle von Beispielen einige Schwierigkeiten bereiten. Um so mehr aber kann das Heft denjenigen empfohlen werden, denen diese Beispiele nichts Neues sind. Besonders beachtenswert sind die allgemeinen Gedankengänge über Wesen und Stellung der exakten Wissenschaften, die als eine Mahnung, die Wissenschaft von ihrem Wege ins Schematisch-Handwerksmäßige zu schöpferischer Gestaltung zurückzuführen, aufgefaßt werden müssen.

G. Menzer.

Neuordnung des Mineralogisch-Geologischen Referatenwesens.

Auf dem Gebiet der Geologie, Mineralogie, Palaeontologie, Lagerstättenkunde und Gesteinskunde erscheinen bisher zwei deutsche Referatenzeitschriften, und zwar im Verlag E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung (Erwin Nägele), Stuttgart, das »Neue Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie« (Referatenteil) und im Verlag Gebrüder Bornträger, Berlin, das »Geologische und Palaeontologische Zentralblatt«.

Zur Vereinheitlichung und Vermeidung von Doppelarbeit haben Verleger und Schriftleiter dieser Organe vereinbart, diese Zeitschriften in Zukunft entsprechend der üblichen Bezeichnungsweise bei anderen Referatenorganen der Naturwissenschaften und Medizin, unter dem gemeinsamen Obertitel

»Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie«

herauszugeben. Die Zeitschrift erscheint jahrgangsweise und wird wie folgt unterteilt:

Teil I: Kristallographie und Mineralogie. Schriftleiter: Himmel, Heidelberg.

Teil II: Gesteinskunde, Lagerstättenkunde, Allgemeine und angewandte Geologie. Schriftleiter: Schneiderhöhn, Freiburg.

Teil III: Stratigraphie und Regionale Geologie. Schriftleiter: Potonié, Berlin.

Teil IV: Palaeontologie. Schriftleiter: Schindewolf, Berlin.

Die Teile I und II erscheinen im Verlag Schweizerbart, die Teile III und IV im Verlag Gebrüder Bornträger.

Die Zeitschrift wird mit Unterstützung des Präsidenten des Reichsamtes für Bodenforschung herausgegeben. Die Neuordnung, die sicher von allen Leserkreisen sehr begrüßt werden wird, erfolgt am 1. Januar 1943.

Die für größere Arbeiten bestimmten Beilagebände des »Neuen Jahrbuches für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie« bleiben in ihrer bisherigen Form bestehen.

Das bisher im Verlag Schweizerbart erscheinende und kurze Originalarbeiten enthaltende »Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie« heißt in Zukunft »Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie«, Monatshefte.

Berlin, den 5. Februar 1942.

A. Cissarz.

Über Chinaldinjodäthylat, Pseudoisocyaninchlorid und Pseudoisocyaninjodid.

(Anomale Mischkristalle VI.)

Von A. Neuhaus, Darmstadt.

I. Einführung	401
II. Chinaldinjodäthylat	402
1. Morphologie	402
2. Feinbau	403
3. Optik	404
4. Kohäsionsverhalten	404
III. Pseudoisocyaninchlorid	404
1. Morphologie	405
2. Optik	406
3. Feinbau	408
4. Kohäsionsverhalten	409
IV. Pseudoisocyaninjodid	409
1. Morphologie	409
2. Feinbau	410
3. Optik	410
4. Kohäsionsverhalten	411
V. Gittervergleich und Folgerungen	411
VI. Zusammenfassung	416

I. Einführung.

I. a) Nach Versuchen von G. Scheibe läßt sich Pseudoisocyaninjodid orientiert in das Kristallgitter des Chinaldinjodäthylats einbauen. Der Einbau gelang durch Zusammenkristallisieren aus alkoholischer Lösung. Der Nachweis des orientierten Einbaus der Gastschubstanz (Fremdschubstanz) in das Trärgitter (Wirtgitter) erfolgte durch Absorptionsmessungen im polarisierten Licht. Eine Deutung des Verwachsungsmechanismus dieses ungewöhnlichen Mischsystems, das zweifelsohne zu den anomalen Mischkristallen (2) gestellt werden muß, wurde nicht gegeben. Die Kristallographie beider Substanzen ist bisher unbekannt.

b) Nach G. Scheibe und Mitarbeitern (bes. 3) läßt sich Pseudoisocyaninchlorid in monomolekularer Schicht als »reversibles Polymerisat«

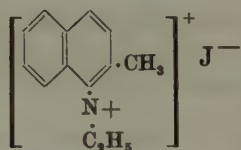
(1) orientiert auf Glimmer zur Abscheidung bringen. In diesem Falle konnte das Strukturgesetz der orientierten Adsorption mit hoher Wahrscheinlichkeit von Scheibe und Mitarbeitern aufgeklärt werden. Wünschenswert bleibt jedoch der direkte, etwa röntgenographische Nachweis der zugrunde gelegten und recht wahrscheinlich gemachten ebenen Molekülgestalt der adsorbierten Farbsubstanz.

Da in beiden Orientierungsfällen als Gastsubstanz eine Farbsubstanz mit dem gleichen Moleküllern zugrunde liegt, so interessieren alle 3 Substanzen insbesondere auch vom Blickpunkt der »anomalen« Mischbarkeit und der »orientierten« Abscheidung kristallisierter Stoffe aufeinander (2). Alle 3 Substanzen wurden daher in kristallographische Untersuchung genommen¹⁾. Ergebnis:

II. Chinaldinjodäthylat.

Summenformel: $C_{12}H_{14}NJ$; Molekelgewicht 299.

Spezifisches Gewicht: s_{20} (exp.) = 1,66; Strukturformel:



Farbe: strohgelb; die Kristalle waren in Zimmerluft gut haltbar.

1. Morphologie.

Allgemeine Ausbildung (Habitus): Nadelchen von meist etwa 1—2 mm Länge und etwa $\frac{1}{2}$ mm Dicke. Tendenz zur Aggregatbildung war gering, Zwillinge wurden nicht beobachtet; Neigung zu mehr oder weniger ausgeprägtem Skelettwachstum in Gestalt von Hohlsäulchen mit scharfkantiger Außen- und unregelmäßig rundlicher Innenbegrenzung.

Kristallsymmetrie: Goniometrische und optische Untersuchungen ergaben zweifelsfrei monokline Symmetrie; Hinweise für Hemiedrien wurden nicht beobachtet. Damit folgt die Symmetrieklasse $C_{2h} = 2/m$ und die aus den Figuren 1 und 2 ersichtliche Aufstellung.

Flächenbestand: $\{110\}$ (stets trachtbeherrschend), $\{001\}$ und selten und klein $\{010\}$. Weitere Formen wurden nicht beobachtet, so daß das Achsenverhältnis auf goniometrischem Wege nicht vollständig abgeleitet werden konnte.

1) Die 3 Substanzen wurden mir von Herrn Kollegen Professor Dr. G. Scheibe, München, freundlichst zur Verfügung gestellt.

Flächenbeschaffenheit: $\{110\}$ gut eben, keine bemerkenswerten Akzessorien; $\{001\}$ gut eben, ebenfalls ohne Akzessorien. Wenn letztere

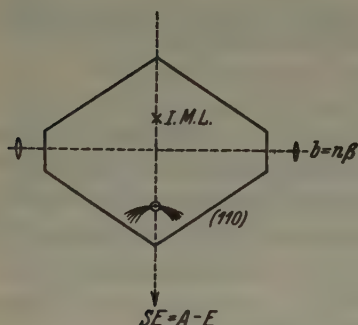


Fig. 1. Chinaldinjodäthylat.
Schnitt $\perp [c]$.

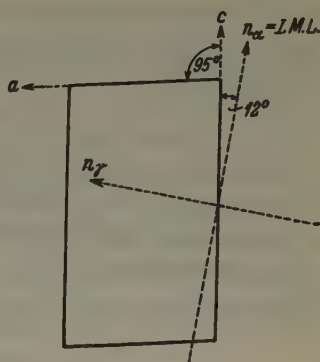


Fig. 2. Chinaldinjodäthylat.
Schnitt $\parallel (010) = \text{Achsen-ebene}$.

Form nicht beidseitig hinreichend gute Reflexe lieferte, so ließ sich eine Verbesserung durch künstliches Anspalten nach dieser Fläche unschwer erzielen.

Goniometrische Meßwerte:

$$\left. \begin{array}{l} (110) - (\bar{1}\bar{1}0) = 66^\circ 2' \pm 4' \\ (110) - (001) = 86^\circ 5' \\ (\bar{1}\bar{1}0) - (001) = 85^\circ 57' \\ (\bar{1}\bar{1}0) - (001) = 93^\circ 58' \\ (\bar{1}\bar{1}0) - (001) = 94^\circ 4' \end{array} \right\} \text{im Mittel: } 86^\circ 2' \text{ bzw. } 93^\circ 58' \pm 4'$$

$$\left. \begin{array}{l} (010) - (001) = 90^\circ 5' \\ (0\bar{1}0) - (001) = 89^\circ 54' \end{array} \right\} \text{im Mittel: } 90^\circ \pm 5'$$

Das ergibt: $a : b : c = 0,652 : 1 : 0,45$; $\angle \beta = 94^\circ 44'$.

(Der c -Wert wurde den weiter unten folgenden Röntgenuntersuchungen entnommen, da seine goniometrische Bestimmung mangels geeigneter Flächen nicht möglich war.)

2. Feinbau.

Die Maße der Elementarzelle wurden durch Schichtlinienaufnahmen um $[c]$, $[a]$ und, mangels tautozonaler b -Flächen, um $[011]$ gewonnen (Cu-Strahlung; Sauterkammer). Ergebnis:

$$c = 7,21 \text{ \AA}; a = 10,3 \text{ \AA}; [110] = 19,0 \text{ \AA}.$$

Unter Berücksichtigung der schärferen goniometrischen Meßwerte ergibt sich damit

$$b = 16,0 \text{ \AA}; \text{ und ferner } c/b = 0,45;$$

$$V\text{-Zelle} = 1184 \text{ \AA}^3; n = 4; V\text{-Mol} = 296 \text{ \AA}^3; s_{\text{röntg.}} = 1,664.$$

Aus obigem folgt weiter, daß (001) nicht zentriert ist, also: einfach-primitive Zelle: $\Gamma_m = P$.

3. Optik.

Zweiachsig-negativ mit großem Achsenwinkel und starker Dispersion der Achsen bl. $> r$; starke Doppelbrechung; deutlicher Pleochroismus: grünlichgelb-bräunlichgelb; Orientierung der Indikatrix (vgl. Fig. 1 und 2): $n_\beta \parallel b$; Achsenebene $\parallel (010)$; $n_\alpha = \text{I. Mittellinie}$; $n_\alpha/c = 12^\circ$ im spitzen $\angle \beta$; Pleochroismus:

α = hell grünlichgelb;

β = schwach bräunlichgelb;

γ = deutlich bräunlichgelb.

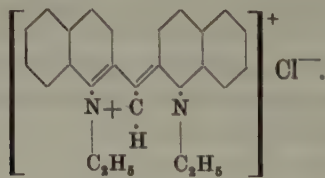
$n_{\beta(D)}$ = Spur größer 1,785 (Einbettungsmethode; Methylenjodid + Schwefel). Achsenwinkel $2H_D$ (für $n_H = 1,554$) = $78^\circ 20'$; daraus folgt mit Hilfe von $n_\beta: 2V_D = 66\frac{1}{2}^\circ$ (bestimmt mit Hilfe eines U-Tisches an einem Spalttäfelchen nach (001).

4. Kohäsionsverhalten.

Spröde; im allgemeinen unregelmäßig, scharf-eckig oder muschlig brechend; nach den Endflächen der Wachstumstracht (001) sehr gute Spaltbarkeit, die künstlich unschwer betätigt werden konnte.

III. Pseudoisocyaninchlorid.

Summenformel: $C_{23}H_{23}N_2Cl + H_2O^1$; Strukturformel:



Molekelgewicht: 380,7¹).

Spezifisches Gewicht: $s_{20}(\text{exp.}) = 1,30$ (Schwebemethode).

1) Der Wassergehalt der Formel ist nicht ganz sicher; nach freundlicher Mitteilung von Herrn Kollegen G. Scheibe wurden analytisch 1 bis 1,5 Mol Wasser gefunden. Hier wurde 1 Mol Wasser zugrunde gelegt.

Farbe: Etwa 1 mm dicke Kristalle sind im Durchlicht tief rubinrot, im Auflicht metallisch grün. Unter etwa $\frac{1}{2}$ mm Dicke war kaum noch metallische Reflexion wahrzunehmen. Dünnschliffe parallel (100) und (001) (Fig. 3) und Pulverproben wiesen optische Zweiachsigkeit nach mit großem Achsenwinkel. Die Auslöschung auf (100) erwies sich als streng gerade. Auf (001) hingegen konnte zwischen gerader und leicht schiefer Auslöschung wegen der morphologischen Unvollkommenheiten der Kristalle und der etwas undulösen Auslöschung nicht sicher entschieden werden, möglicherweise ist sie leicht schief. (Näheres s. Optik.) Senkrecht zur b -Achse liegt morphologisch zwar rektangulärer Habitus vor, die Auslöschungen in (010) waren ausweislich eines Schliffes senkrecht b aber stark schief, so daß das Kristallsystem sich zu monoklin-pseudorhombisch¹⁾ bzw. sogar triklin-pseudorhombisch bestimmt. Hier soll monokline Symmetrie zugrunde gelegt werden.

1. Morphologie.

Allgemeine Ausbildung (Habitus). Es lag eine kleine Anzahl von 1—2 mm langen und bis 1 mm dicken Kriställchen von der allgemeinen Gestalt der Fig. 3 vor. Leider waren alle Flächen aller Kristalle deutlich bis meist stark verrundet (offenbar Wachstumsrundung), so daß die goniometrische Vermessung wenig ergiebig war. Die morphologische Untersuchung mußte sich demgemäß weitgehend auf mikroskopische Goniometrie und visuelle Beobachtung mit dem Mon- und Binokularmikroskop stützen.

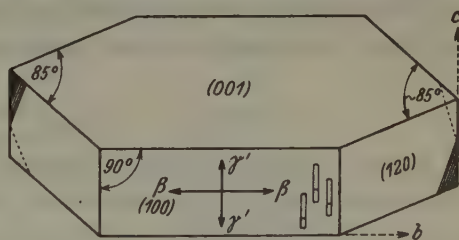


Fig. 3. Pseudoisocyaninchlorid.

Alle Kristalle waren beidseitig ausgebildet und wiesen außer den in Fig. 3 eingezeichneten, die Tracht völlig beherrschenden Flächen meist noch weitere, besonders endständige Flächen geringer bis sehr geringer Ausdehnung auf. Ihre Verteilung (Fig. 3) deutet auf das Fehlen von Symmetrieebenen hin. Außer den holoeidrischen Kristallklassen $C_{2h} = 2/m$ und $C_i = \bar{1}$ kämen also auch die Klassen $C_2 = 2$ und $C_1 = 1$ in Frage.

Flächenbestand: Stets vorhanden und trachtbeherrschend waren die in Fig. 3 gezeichneten Formen $\{100\}$, $\{001\}$ und $\{h k 0\}$. Alle übrigen

1) In einer früheren Arbeit (2, S. 521) heißt es irrtümlich »rhombisch-pseudomonoklin« statt richtig »monoklin-pseudorhombisch«.

Formen traten diesen gegenüber an Ausdehnung weit zurück. Gelegentlich fand ich: {101}, {203}, sowie Flächen allgemeinsten Lage mit sphenoidischer Anordnung.

Flächenbeschaffenheit: Alle Flächen aller Kristallindividuen waren verrundet, die meisten derart, daß eine reflexgoniometrische Vermessung keinen Sinn mehr hatte. Lediglich die Flächen der *b*-Zone ergaben brauchbare Werte:

$$\begin{aligned}(100) - (001) &= 90^\circ 23' \pm 20' \\(100) - (00\bar{1}) &= 90^\circ 5' \pm 20' \\(100) - (101) &= 44^\circ 39' \pm 30' \\(100) - (203) &= 55^\circ 56' \pm 40' \\(100) - (120) &= 42,5^\circ \pm 3^\circ \\(120) - (\bar{1}20) &\sim 95^\circ \\(100) - (\bar{1}20) &= 42,5^\circ \pm 3^\circ \\(1\bar{2}0) - (\bar{1}\bar{2}0) &\sim 95^\circ\end{aligned}$$

Die vorstehenden Angaben gestatten noch keine Symmetriestimmung. Auch Röntgenuntersuchungen (s. w. u.) reichen prinzipiell nicht aus, um die komplizierten Symmetrieverhältnisse der vorliegenden Substanz aufzuklären. Hierzu bedarf es einer detaillierten optischen Untersuchung.

2. Optik.

Die am Pulverpräparat bereits festgestellte optische Zweiachsigkeit läßt höchstens rhombische Symmetrie zu. Zur weiteren Bestimmung der Kristallklasse wurden etwa 0,4 mm dicke Schliffe parallel (100), (010) und (001) angefertigt und untersucht. Sie ergaben:

a) Schnitt (100): Die Auslöschung ist gerade. Die Dunkelstellungen waren recht scharf. Bezugsrichtungen waren die ebenfalls oft scharfen Kanten [100 — 001] und [100 — 120] (Fig. 3). Die mikroskopische Winkelmessung zwischen letzteren ergab recht scharf 90° . Aus (100) tritt eine optische Achse sehr schief aus. Der Krümmungssinn des Isogyrenbalkens war nicht sicher erkennbar. Der Achsenwinkel ist mithin mittel bis groß. Die Spur der Achsenebene verläuft parallel [c]; n_β schwingt parallel [b] (sofern die Auslöschung auf (001) jedoch leicht schief, die Kristallklasse also triklin ist, schwingt parallel [b] nur n_β' leicht schief n_β : s. w. u.) Absorption parallel [b]: kräftig rubinrot, parallel [c]: tief schwarzrot.

Schon bei binokularer Betrachtung der Kristalle war deutlich zu erkennen, daß alle Flächen der *c*-Zone intensiv metallisch-grün reflektierten, während (001) bei gleicher Dicke kaum metallische Reflexion aufwies. Die

genauere Untersuchung ergab: parallel $[c]$ kräftig metallisch-grüne Reflexion, parallel $[b]$ schwache metallische Reflexion.

b) Schnitt (001): Die (001) begrenzenden Kanten (Fig. 3) waren nicht sehr scharf und andere morphologische Bezugsэлементы nicht vorhanden. Da zudem die Auslöschungsstellung in diesem Schnitt merklich verwaschen war, so ergab sich die Bestimmung der Auslöschungsschiefe nicht ganz eindeutig. Ich fand gerade bis leicht schiefe Auslöschung. Es soll im folgenden angenommen werden, daß die Auslöschung gerade ist.

Auch aus dieser Fläche tritt eine optische Achse schief aus, allerdings nur mäßig schief. Der Krümmungssinn des Isogyrenbalkens war auch hier nicht sicher bestimmbar. Als Orientierung ergab sich mit Hilfe des Achsenbalkens: Achsenebene parallel (010), n_β parallel $[b]$.

Absorptionsfarben: Parallel $[b]$ und $[a]$: kräftig rubinrot; Reflexionsfarbe für beide Richtungen: schwach metallisch-grün.

c) Schnitt (010): Der Querschnitt dieses Schnittes ist gemäß der goniometrischen Vermessung sehr genau rechtwinklig. Dennoch war die Auslöschung weder parallel noch symmetrisch (winkelhalbierend), sondern kräftig schief. Das Mittel von 5 Schnitten ergab $30^\circ \pm \sim 2^\circ$ (Fig. 4).

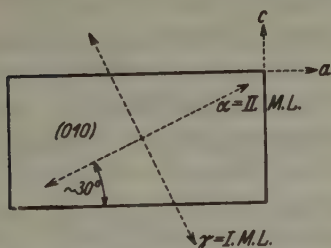


Fig. 4. Pseudoisocyaninchlorid.
Schnitt \parallel (010) = Achsenebene.



Fig. 5. Pseudoisocyaninchlorid.
Ätzgrübchen auf (100).

Absorptionsfarben: rubinrot bzw. völlig schwarz. Erstere Farbe bezieht sich ausweislich der vorstehenden Schnitte auf n_α , letztere auf n_γ . Intensität der Absorption und der metallischen Reflexion gehen ebenfalls parallel, also: parallel n_α kaum metallische Reflexion, parallel n_γ kräftig metallisch-grün.

Lichtbrechung, Absorption und metallische Reflexion gehen also in allen Schwingungsrichtungen des Kristalls parallel. Optischer Charakter für alle 3 Eigenschaften: positiv.

d) Ätzerscheinungen: Auf (100) bildeten sich mehrfach infolge Liegenlassens an der Luft sehr schöne Ätzgrübchen von der Gestalt der Fig. 5.

(Orientierung s. Fig. 3). Sie waren von den Flächen $(010) + (0\bar{1}0) + (101) + (10\bar{1})$ begrenzt und ließen deutlich die Ungleichwertigkeit der letzteren 2 Flächen erkennen.

Aus vorstehendem folgt als Kristallsystem: monoklin-pseudorhombisch¹⁾ bzw. möglicherweise triklin-pseudorhombisch und als Kristallklasse unter Berücksichtigung der morphologischen Hemiedrie

$$C_2 = 2 \text{ bzw. } C_1 = 1 \text{ bzw. } C_{2h} = 2/m \text{ bzw. } C_i = \bar{1}.$$

3. Feinbau.

Zur Bestimmung der Elementarzelle wurden Schichtlinienaufnahmen um $[b]$, $[c]$ und die Normale von (100) , sowie Röntgengoniometeraufnahmen nach Schiebold-Sauter um $[b]$ und $[c]$ angefertigt. Ergebnis:

$$b = 10,6 \text{ Å (gute Schichtlinienaufnahme)}$$

$$c = 19,3 \text{ Å (gute Schichtlinienaufnahme)}$$

$a \sim a' \sim 19,5 \text{ Å}$ (mäßige Schichtlinienaufnahme) ($a = a' \cdot \sin \beta$); Äquatoraufnahmen nach Schiebold-Sauter um $[b]$ und $[c]$ ergaben:

$$b = 10,5 \text{ Å}; c = 19,1 \text{ Å}; a' \sim a = 19,2 \text{ Å}; \angle \gamma \sim 90^\circ; \angle \beta \sim 90^\circ.$$

Das Schwerpunktgitter ist also pseudotetragonal mit $[b]$ als pseudotetragonaler Achse. Das Goniometerdiagramm um $[b]$ enthält die goniometrisch bereits gefundenen Formen $\{10\bar{1}\}$, $\{101\}$ und $\{203\}$ bzw. $\{20\bar{3}\}$.

Für die Aufstellung einer Flächenstatistik waren die 2 Goniometerdiagramme nicht flächenreich genug.

Aus vorstehendem ergeben sich damit die folgenden Bestwerte für die Zelle des Pseudoisocyaninchlorids:

$$a = 19,2 \text{ Å}; c = 19,2 \text{ Å}; a \sim c; b = 10,55 \text{ Å};$$

$\{h k 0\}$ (Fig. 3) ergibt sich hiernach als $\{120\}$.

$$\angle \alpha \sim 90^\circ; \angle \beta \sim 90^\circ; \angle \gamma \sim 90^\circ.$$

Das Schwerpunktgitter ist pseudotetragonal, und zwar sehr nahe tetragonal.

$$V\text{-Zelle} = 3888 \text{ Å}^3; z = 8; V\text{-Mol} = 486 \text{ Å}^3; s_{\text{röntg.}} = 1,29$$

(berechnet unter Annahme von 1 Mol Wasser im Molekül; bei Annahme von 1,5 Wasser würde $s_{\text{röntg.}} = 1,32$).

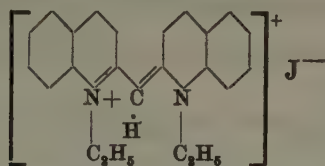
1) Vgl. Anm. 1 auf S. 405.

4. Kohäsionsverhalten.

Spröde; muschlig brechend; Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

IV. Pseudoisocyaninjodid.

Summenformel: $C_{23}H_{23}N_2J$; Strukturformel:



Spez. Gewicht: $s_{\text{exp.}}(20^\circ) = 1,532$ (Schwebemethode; Azetylentetramethyl-Xylol; die zwar kleinen aber ausgezeichnet homogen gewachsenen Kriställchen gestatteten eine recht scharfe Messung).

Farbe: 0,1—0,4 mm große Kriställchen waren im Durchlicht tief granatrot; metallische Reflexion (grün) kam wegen der Kleinheit nur schwach zur Geltung.

1. Morphologie.

Allgemeine Ausbildung (Habitus): Es lag eine geringe Anzahl von 0,1 bis gelegentlich 0,4 mm großen, isometrischen, scharfkantigen und gut ebenflächigen Kriställchen von der Gestalt der Fig. 6 vor. Bei der außerordentlichen Kleinheit der Kriställchen waren goniometrische Orientierung und Vermessung naturgemäß recht schwierig. Orientierung, Rohvermessung und Symmetriestimmung wurden daher zunächst auf mikroskopischem Wege versucht. Hierzu wurden möglichst kleine Kriställchen in zähflüssigem Kanadabalsam eingebettet und durch Wälzen unter dem Deckgläschen in alle für optische und mikrogoniometrische Messungen notwendigen Lagen gebracht. Die so erhaltenen mikrogoniometrischen Winkelwerte ließen sich dann reflexgoniometrisch erheblich verschärfen (die optischen Ergebnisse folgen weiter unten).

Flächenbestand: Sehr einförmig, stets nur $\{110\} + \{001\}$. Alle Flächen waren etwa gleich groß, so daß ein isometrischer Habitus resultiert (rhomboederartige Gestalt).

Flächenbeschaffenheit: Im allgemeinen sehr gut; die Goniometersignale waren daher trotz der Kleinheit der Flächen im allgemeinen recht

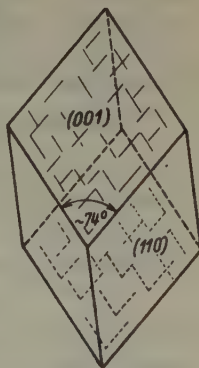


Fig. 6. Pseudoisocyaninjodid.

befriedigend. $\{001\}$: glänzend; kenntlich an einer leichten Parkettierung parallel zu den Kombinationskanten mit $\{110\}$; $\{110\}$: eben und glänzend.

Goniometrische Meßwerte (vgl. Fig. 6):

$$\begin{aligned} (110) - (1\bar{1}0) &= 106^\circ 34' \pm 6' \\ (110) - (001) &= 79^\circ 23' \\ (1\bar{1}0) - (001) &= 79^\circ 34' \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} (110) - (1\bar{1}0) \\ (110) - (001) \\ (1\bar{1}0) - (001) \end{aligned}} \right\} \text{im Mittel: } 79^\circ 29' \pm 20'$$

Symmetrie: monoklin (vgl. Optik); Aufstellung s. Fig. 6. Dann folgt das Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1,408 : 1 : -; \angle \beta' = 72^\circ 10'; \angle \beta = 107^\circ 50'$$

2. Feinbau.

Zur Bestimmung der Elementarzelle wurden Schichtlinienaufnahmen von folgenden 2 Kristallrichtungen angefertigt, wobei die Belichtungszeit wegen der Kleinheit der Kriställchen etwa vervierfacht werden mußte:

$$\begin{aligned} [c] &= 10,75 \text{ \AA} \text{ (recht gute Aufnahme)} \\ [110] &= 20,1 \pm 0,3 \text{ \AA} \text{ (gute Aufnahme).} \end{aligned}$$

Daraus errechnen sich unter Zuhilfenahme der bereits mitgeteilten goniometrischen Meßwerte die folgenden Zellendaten:

$$c = 10,75 \text{ \AA}; b = 11,7 \text{ \AA}; a = 16,4 \text{ \AA} (a' = a \cdot \sin \beta' = 15,6 \text{ \AA});$$

$$\beta' = 72^\circ 10'; V\text{-Zelle} = 1960 \text{ \AA}^3; z = 4; V\text{-Mol} = 490 \text{ \AA}^3; s_{\text{röntg.}} = 1,529$$

(bei Annahme eines H_2O -freien Moleküls).

Kristallsystem: monoklin; Translationsgruppe: einfach-primitiv $\Gamma_m = P$.

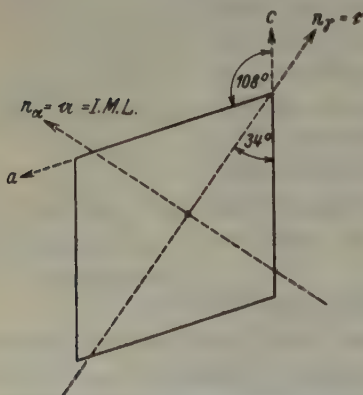


Fig. 7. Pseudoisocyaninjodid.
Schnitt $\parallel (010) =$ Achsenebene.

3. Optik (dazu Fig. 7).

Durch das eingangs erwähnte Wälzen kleinster Kriställchen in zähem Kanadabalsam in alle optisch wichtigen Grenzlagen wurde festgestellt: Alle Flächen $\{110\}$ löschen stark und unter sich völlig gleichartig schief aus (hierzu wurden an ein- und demselben Kristall alle 4 $\{110\}$ -Flächen vermessen). $\{001\}$ und $\{00\bar{1}\}$ löschen symmetrisch und wiederum unter sich gleichartig aus. Hinweise für Hemiedrien wurden nicht beobachtet. Die

Auslöschungsschiefe von n_γ gegen c in (010) beträgt 34° ; optische Orientierung s. Fig. 7. Starker Pleochroismus: $\parallel \gamma$ tief schwarzrot; $\parallel n_\beta$ tiefrot; $\parallel n_\alpha$ rotorange. Achsenebene \parallel (010); $n_\beta = b$; $n_\gamma/c = 34^\circ$; im spitzen Winkel β ; $n_\alpha/c = 56^\circ$; zweiachsig-negativ; Achsenwinkel ist groß.

4. Kohäsionsverhalten.

Spröde; unregelmäßig scharfeckig oder muschlig brechend; Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

V. Gittervergleich und Folgerungen.

Um mögliche Gitterbeziehungen aufzufinden, seien alle Zellendaten zunächst einmal zusammengestellt:

Tabelle I. Zellendaten.

System	Chinaldin- jodäthylat mkl.	Pseudoisocyanin- chlorid + H_2O mkl.	Pseudoisocyanin- jodid mkl.
a	10,3 Å	19,2 Å	16,4 Å
$a' = a \cdot \sin \beta$	10,25 Å	19,2 Å	15,6 Å
b	16,0 Å	10,55 Å	11,7 Å
c	7,2 Å	19,2 Å	10,75 Å
$\angle \beta$	95°	90°	108°
V-Zelle	1184 Å ³	3888 Å ³	1960 Å ³
V-Mol	296 Å ³	486 Å ³	490 Å ³
opt. Charakter	negativ	positiv	negativ
Achsenebene	(010)	(010)	(010)

Wie ein Blick in die Tabelle lehrt, kommen normal-isomorphe Gitterbeziehungen zwischen den 3 Substanzen nicht in Frage. Wenn Chinaldinjodäthylat Pseudoisocyaninjodid dennoch gerichtet in sein Kristallgitter einzubauen vermag (1), so kann es sich nur um anomale Mischbarkeit handeln.

Wenn ferner Pseudoisocyaninchloridmoleküle als monomolekulare Schicht orientiert auf Glimmerspaltflächen adsorbiert werden können und zwar offenbar als Folge naher 2-dimensionaler Gitterbeziehungen, wie die schönen Untersuchungen von G. Scheibe und Mitarbeitern (1, 3) sehr wahrscheinlich gemacht haben, so kann es sich auch hier nicht um normale Gitterverwandtschaften, wie bei der Mischbarkeit und wechselseitigen Aufwachsung bzw. Abscheidung isomorpher Substanzen handeln, sondern es kommen wiederum nur ungewöhnliche, „anomale“ Beziehungen in Frage.

Wenn aber das einzelne chemische Molekül des Pseudoisocyaninchlorids bereits anomale Gitterbeziehungen zum Glimmergitter besitzt, so liegt, wegen des meist praktisch unveränderten Eingehens des organisch-chemischen Moleküls in den Gitterverband beim Kristallisieren, die Annahme nahe, daß derartige Gitterbeziehungen auch dem kristallisierten Pseudoisocyaninchlorid zukommen. Geeignete bzw. ungeeignete Modifikation dürften hierbei weiterhin fördernden bzw. nachteiligen Einfluß auf die Realisierungsmöglichkeit einer gesetzmäßigen Verwachsung ausüben.

Bei der chemischen Gleichheit und dem vermutlich gleichen Bau des sehr großen Molekülgerüsts von Pseudoisocyaninchlorid und -jodid müßten schließlich auch zwischen letzteren 2 Substanzen anomale Gitterbeziehungen erwartet werden, zumal das Molekülvolumen beim Ersatz von J durch $Cl + H_2O$ kaum geändert wird. Damit wäre dann weiter mit anomalen Gitterbeziehungen auch des Pseudoisocyaninchlorids zu Chinaldinjodäthylat zu rechnen, das heißt aber, daß zwischen allen 3 Substanzen der Tabelle I anomale Gitterbeziehungen, wenngleich vermutlich von wechselnder Güte und Auswirkung, erwartet werden können, und ferner, daß Ähnliches für das Verhältnis dieser 3 Substanzen zur Glimmerspaltfläche gelten dürfte, womit diese von Einfluß würde für Fragen der Adsorptionskatalyse, der Keiminduktion und der Trachtbeeinflussung bei allen 3 genannten Substanzen.

Welches sind nun die geforderten bzw. erwarteten Gitterbeziehungen?

In den bisher aufgeklärten Fällen anomaler Mischbarkeit ließen sich stets sehr einfache und überraschend gute, räumliche Beziehungen zwischen den Komponentengittern nachweisen (2, 4, 5). Sie bestanden in einem bzw. mehreren Paaren einander zugeordneter Netzebenen beider Partnergitter mit nahe kongruenten bzw. polymerkongruenten Maschen (»affine« Netzebenen) nebst einfachen, kleinzahligen Längenbeziehungen auch zwischen den senkrechten Abständen dieser »affinen« Netzebenen. Das ergibt eine ungewöhnliche Art dreidimensionaler Gitterverwandtschaft, die sich in mehreren Fällen besonders vollkommener und leichter anomaler Mischbarkeit als erstaunlich erwies (z. B. Systeme Kaliumsulfat-Ponceaurot und Phthalsäure-Methylrot u. a.). Läßt man nun die geometrischen oder die energetischen oder beide bestimmenden Faktoren der Gitterbeziehungen senkrecht zu den affinen Netzebenen mehr und mehr zurücktreten, so ergibt sich als Grenzfall eine lediglich noch zweidimensionale Gitterbeziehung, die nach unserem bisherigen Wissen keinen nennenswerten diluten Einbau einer artfremden Substanz (Gastsubstanz) in das Kristallgitter einer vorgegebenen Substanz (Trägergitter, Wirtsubstanz) mehr zu bedingen vermag. Wohl aber sind solche 2-dimensionalen Gitterbeziehungen

und wohl auch noch geringere, hinreichend für die Erzeugung gesetzmäßiger Verwachsungen bzw. orientierter Abscheidungen (z. B. Hydrochinon-Calcit bzw. Thioharnstoff-Zinkblende u. a.) bzw. von Reaktionskatalysen aller Art. Hierbei ist zu betonen, daß unter „Gitterbeziehungen“ immer geometrische und energetische (Bindungsart) Äquivalenz zugleich zu verstehen ist. Bei gesetzmäßigen Verwachsungen können demgemäß außer den Abständen der affinen Netzebenen auch lediglich oder zusätzlich die in dieser Richtung wirksamen Bindekräfte völlig beziehungslos sein, womit für sie von vornherein eine vielgrößere Reichhaltigkeit und Mannigfaltigkeit an Verwachsungsmöglichkeiten gegeben ist als bei den anomalen Mischsystemen mit ihren dreidimensionalen Anforderungen.

Um nun mögliche anomale Gitterbeziehungen zwischen anomalen Mischpartnern auffinden zu können, ist eine ungefähre Kenntnis von Gestalt und Orientierung des einzelnen Bausteins im Gitter beider Partner nötig. Um jedoch den tatsächlichen Mischungsmechanismus aufklären zu können, ist stets auch eine Untersuchung des Mischsystems selber unumgänglich. Für beides fehlte es leider an Zeit, so daß hier nur versucht werden kann, auf indirektem Wege mögliche Beziehungen abzuleiten.

Gemäß den Ergebnissen von G. Scheibe (1), gemäß Größenberechnungen mit Hilfe der bekannten Atomabstände im organisch-chemischen Molekül (6) und gemäß dem vorstehend mitgeteilten absoluten Molekülraum ergibt sich das Pseudoisocyaninchloridmolekül als flache Leiste mit dem Volumen $V = 486 \text{ \AA}^3$, der Länge $L = \sim 15,8 \text{ \AA}$ und demgemäß dem Querschnitt $Q = \sim 31 \text{ \AA}^2$; die Dicke D kann mit rund 4 \AA und die Breite B mit rund 8 \AA angenommen werden (letztere zwei Werte müssen jedoch als weniger scharf angesehen werden als erstere drei).

Unter der nicht unwahrscheinlichen Voraussetzung, daß auch Pseudoisocyaninjodid ein leistenförmiges Molekülgerüst analog dem des Chlorids besitzt, ergibt sich dann weiter der Querschnitt aller 3 untersuchten Substanzen als praktisch gleich mit $Q \sim 31 \text{ \AA}^2$. Hieraus und aus dem vorn mitgeteilten Raumbedürfnis eines Moleküls Chinaldinjodäthylat ergibt sich dann die Langachse des letzteren zu $L = \sim 9,2 \text{ \AA}$ (ein sehr ähnlicher Wert errechnet sich auch aus den bekannten Atomabständen).

Breite und Dicke aller 3 Moleküle ist also zu $\sim 8 \text{ \AA}$ bzw. $\sim 4 \text{ \AA}$ anzunehmen.

Mit vorstehenden Unterlagen über die ungefähre Gestalt der 3 Moleküle ergibt sich nun die folgende zweifache Aufgabe:

a) Zum Nachweis möglicher anomaler Mischbarkeit zwischen den drei untersuchten Substanzen sind gittermäßig vernünftige, d. h. nicht zu hoch indizierte, Perioden zu suchen, die die Kanten eines etwa rechtwinkligen Gitterausschnittes von der Form und Größe der abgeleiteten leistenförmigen Moleküle bestimmen. Das ist bei den beiden Jodiden, für die anomale Mischbarkeit von G. Scheibe auch bekannt gemacht worden ist, unschwer der Fall, wie im folgenden gezeigt werden soll, während das Chlorid, offenbar infolge der großen Zahl der Moleküle in der Zelle, die Dimensionen und Lage des einzelnen Moleküls weit stärker verschleiert. Da von letzterer Substanz zudem über anomale Mischbarkeit mit den 2 andern bisher nichts bekannt ist, so soll es hier nicht weiter erörtert werden.

Durchmustert man demgemäß Tabelle I hinsichtlich des Auftretens der Werte:

$$9,2 \text{ \AA}, 31 \text{ \AA}^2, \text{rd. } 8 \text{ \AA}, \text{ und rd. } 4 \text{ \AA}$$

für Länge, Querschnitt, Breite und Dicke des Chinaldinjodäthylats bzw. der Werte:

$$15,8 \text{ \AA}, 31 \text{ \AA}^2, 8 \text{ \AA} \text{ und } 4 \text{ \AA}$$

für Länge, Querschnitt, Breite und Dicke des Pseudoisocyaninchlorids, so ergeben sich für beide Gitter recht einfache Parallelisierungsmöglichkeiten mit den zugehörigen Zellen, nämlich:

$[b]$, $[c]$ und $[a]$ der Chinaldinjodäthylatzelle lassen sich direkt der Breite, Dicke und Länge ($2B$, $2D$ und L) des einzelnen Moleküls zuordnen und $[a']$ und $(b \cdot c)$ der Pseudoisocyaninjodidzelle entsprechend recht nahe der Länge und dem Querschnitt des Pseudoisocyaninjodidmoleküls. Dreht man erstere Zelle ein wenig um $[b]$, von $[c] = [100]$ bis $[301] \sim [30\bar{1}]$, so ergibt sich eine Identitätsperiode von $3 \times 8,2 \text{ \AA}$ statt bisher $7,2 \text{ \AA}$ und senkrecht dazu ein Netzebenenabstand von $\sim 9,2 \text{ \AA}$ statt bisher $10,3 \text{ \AA}$! Damit wäre eine zwanglose geometrische Einordnung des Moleküls in die Zelle aber bereits gegeben und zugleich eine Möglichkeit gesetzmäßiger Verwachsung aufgezeigt. Wieweit diese Möglichkeiten anomalen Gittereinbaus und gesetzmäßiger Verwachsung allerdings mehr als nur geometrischen Sinn haben, kann nur die Untersuchung des Mischsystems selbst bzw. das Experiment entscheiden.

Mit vorstehender Deutungsmöglichkeit wäre nun zugleich ein Anhaltspunkt gegeben für den Bildungsmechanismus dieses Systems, das insofern besondere Fragen aufgab als von Gleichräumigkeit bzw. polymerer Gleichräumigkeit der Partnermoleküle hier keine Rede sein kann. Die im anomalen Mischsystem Kaliumsulfat-Methylenblau wahrscheinlich gemachte Ausfüllung fehlender Gitterräume durch Wasser (allgemein durch Lösungs-

mittelmoleküle) kommt hier anscheinend nicht in Frage, weil das Gastmolekül nicht kleiner, sondern größer ist als der vorgegebene Raum im Trägergitter. Nach obigem könnte der anomale Mischverband aber im Sinne der Mischbarkeit homologer Paraffine (bzw. Paraffinsäuren) verstanden werden, d. h. bei dem gleichen Querschnitt und der Gleichheit des einen Molekülandes kann geometrische Ungleichheit des andern Molekülandes vielleicht ertragen werden. Vorbehaltlich der weiteren Bestätigung dieses Befundes läge also gemäß 2, 4 ein Zwischenfall vor zwischen idealer anomaler Mischbarkeit (etwa Kaliumsulfat-Ponceurot) mit vollkommener Gitterbeziehung auch in der 3. Dimension und einer bloßen gesetzmäßigen Verwachsung mit evtl. geringfügiger, passiver Umwachsung orientiert adsorbierter, praktisch molekularer Fremdstoffschichten. Diese Zwischenstellung dürfte sich vermutlich auf die Menge an eingebauter Fremdschubstanz, auf die Leichtigkeit ihrer Bildung und auf ihre physikalische Beschaffenheit auswirken. Diesbezügliche Unterlagen stehen z. Z. jedoch noch aus.

b) Etwas einfacher gestaltet sich das Aufsuchen von möglichen zweidimensionalen Gitterbeziehungen der untersuchten 3 Substanzen zur Glimmerspaltebene und damit die Vorhersage möglicher orientierter Abscheidungen in kristallisierter Form, weil in diesem Falle die geometrischen Abmessungen beider Partnergitter hinreichend bekannt sind. Durchmustert man unter diesem Blickpunkt Tabelle I, so ergibt sich, umgekehrt wie im Falle anomaler Mischbarkeit, eine recht vollkommene anomale geometrische Beziehung des Chloridgitters zur Glimmerspaltebene gemäß den Figg. 8a und b, aber keine durchsichtige

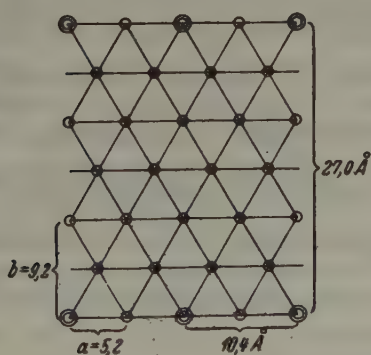


Fig. 8a. (001)-Muskovit.

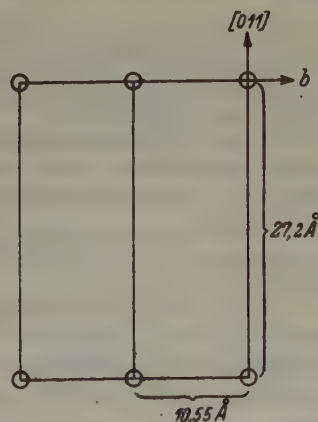


Fig. 8b. (101) ~ (101̄)-Pseudoisocyaninchlorid.

Beziehung der zwei andern Substanzen zu letzterer. Eine gesetzmäßige Verwachsung dieser Art ist bisher nicht bekannt. Ob sie realisierbar ist, kann nur das Experiment entscheiden, da geometrische Beziehungen allein natürlich auch zufälliger bzw. rein formaler Natur sein können.

Über Gestalt und Orientierung des Chloridmoleküls vermag die vorstehend aufgezeigte Verwachsungsmöglichkeit mit dem Glimmergitter nichts Näheres auszusagen. Offenbar liegt das Farbstoffmolekül sehr schief zur Verwachsungsebene.

VI. Zusammenfassung.

1. Chinaldinjodäthylat, Pseudoisocyaninchlorid und Pseudoisocyaninjodid wurden kristallographisch untersucht. Die morphologischen, optischen und feinbaulichen Daten aller 3 Substanzen werden angegeben.

2. Auf Grund eines Vergleiches der Elementarzellen der 3 untersuchten Substanzen und zusätzlicher molekularer Daten wurde versucht, die Orientierung der einzelnen Moleküle in den 3 Zellen festzulegen. Hierbei ergaben sich einfache Orientierungsmöglichkeiten des einzelnen Moleküls für Chinaldinjodäthylat und Pseudoisocyaninjodid, nicht hingegen für Pseudoisocyaninchlorid. Auf dieser Grundlage war es dann möglich

- a) die anomale Mischbarkeit der beiden Jodide gittergeometrisch und hinsichtlich des Mischungsmechanismus zu diskutieren und
- b) eine recht vollkommene, 2-dimensionale gittergeometrische Verwandtschaft des kristallisierten Pseudoisocyaninchlorids zur Glimmerspaltfläche aufzufinden.

Schrifttum.

1. G. Scheibe, Die Stereoisomerie organischer Farbstoffe und ihr Zusammenhang mit Konstitution und Eigenschaften reversibel polymerer Farbstoffe. *Angew. Chem.* **52** (1939) 631.
2. A. Neuhaus, Anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung. *Angew. Chem.* **54** (1941) 525.
3. T. Skerlak, Adsorption des Pseudoisocyaninchlorids am Glimmer. *Kolloid-Z.* **95** (1941) 265.
4. A. Neuhaus, Über die anomale Mischbarkeit organischer Substanzen. *Z. Kristallogr. (A)* **103** (1941) 297.
5. A. Neuhaus, Das anomale Mischsystem K_2SO_4 -Ponceaurot. *Z. Kristallogr. (A)* **104** (1942) 197.
6. Strukturber. der *Z. Kristallogr.*, bes. Bd. III (1933—1935); dgl. H. A. Stuart, *Molekülstruktur* (Berlin 1934).

Darmstadt, den 21. März 1942.

Eingegangen am 24. März 1942.

Sulla non identità della juxporite con la pectolite.

Di Carlo Minguzzi, Firenze.

Nelle sieniti nefeliniche del massiccio di Juxpor (penisola di Kola) in stretta relazione con la pectolite e con altri minerali quali l'astrofillite, la biotite e l'egirina, la Kostylewa¹⁾ trovò un minerale di aspetto molto simile alla pectolite che ella ritenne una nuova specie mineralogica e che chiamò juxporite.

Il materiale si prestava però molto poco a determinazioni che permettessero la sua completa identificazione sia dal punto di vista chimico che ottico e cristallografico; si trattava infatti di aggregati filamentosi e squamosi di colore rosa e rosso-carne, molto simili a quelli della pectolite, che al microscopio non si mostravano puri, ma frammisti ad altre sostanze dalle quali erano inseparabili. La Kostylewa si limitò quindi a dare alcune analisi del prodotto non purificato ed alcuni dati ottici, qualcuno dei quali molto approssimativi. Siccome questi non si mostravano identici a quelli della pectolite, tenendo anche conto delle costanti divergenze che compaiono nelle analisi chimiche (come ad esempio la presenza di più forti quantità di titanio, di potassio e di alluminio) l'autrice suddetta ritenne che fra la pectolite ed il minerale da lei trovato vi fossero delle analogie ma nessuna identità.

Questi soli dati sono però assolutamente insufficienti per poter definire con certezza una nuova specie mineralogica, tanto più che i risultati di alcune ricerche possono anche far pensare ad una identità fra juxporite e pectolite. Infatti, volendo anche prescindere dall'aspetto esteriore della juxporite e dal tipo di aggregati di forma assai simili a quelli della pectolite, la qual cosa come è noto non può avere un'importanza decisiva nel riconoscimento dei minerali, le poche proprietà ottiche conosciute dei cristalli di juxporite sono assai vicine a quelle dei cristalli di pectolite. Gli indici di rifrazione del nostro minerale non sono stati determinati, si mostrano però elevati e dello stesso ordine di grandezza di quelli della pectolite; anche l'angolo degli assi ottici, che è stato possibile misurare solo in via approssimativa, si aggira intorno a valori ($2V\gamma = +56,5^\circ; +46^\circ; +53,6^\circ$;

1) Kostylewa, Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. 1925. Rec. in Ref. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 1926, 2°, pag. 317.

+ 75,5°) che possono benissimo essere compresi nei limiti, abbastanza vasti, di quelli calcolati per la pectolite (Beliankin trovò per la pectolite di Purij Miss $2 V\gamma = 60^\circ$; Kostylewa, per quella di Juxpor $2 V\gamma = 53,34^\circ$; Peacock¹⁾, per quella di Paterson $2 V\gamma = 50^\circ$). L'orientazione ottica invece parrebbe diversa: si ha infatti allungamento negativo nella juxporite e positivo nella pectolite, non ci sono però riferimenti cristallografici sicuri che possano definire con certezza la posizione degli elementi ottici. Anche il segno ottico, sempre negativo nella pectolite e positivo nella juxporite, potrebbe far pensare realmente ad una diversità fra i due minerali, però anche su ciò si possono avanzare dei dubbi tenendo presente che i cristalli di una stessa specie mineralogica possono cambiare di segno al variare della composizione chimica quando l'angolo degli assi ottici assume valori piuttosto elevati.

Per poter quindi affermare che si tratta di un nuovo minerale è necessario, attraverso un più accurato esame, stabilire l'esistenza fra pectolite e juxporite, di più netti caratteri distintivi.

Durante un mio recente soggiorno a Monaco di Baviera, il Prof. F. Machatschki, Direttore dell'Istituto di Mineralogia di quella Università, mi propose di eseguire queste ricerche e gentilmente mi fornì anche il raro materiale dello stesso giacimento di Juxpor. Esso, al solito, non si presta troppo bene ad uno studio esauriente delle proprietà del minerale. Si tratta infatti dei soliti aggregati compatti, costituiti da esilissimi filamenti difficilmente isolabili dalla massa ed inadatti ad uno studio microscopico e cristallografico. Alcuni individui separati dalla massa filamentosa mostrano al microscopio le proprietà già descritte dalla Kostylewa. Essi presentano infatti sempre un appiattimento secondo una coppia di facce parallele, dalle quali esce, perfettamente centrata, una normale ottica (ciò è stato possibile confermare anche facendo uso del piatto di Federow); hanno sempre allungamento negativo e sono otticamente positivi; inoltre la determinazione al microscopio (per mezzo del metodo dell'immersione) di due indici di rifrazione principali, fino ad oggi non noti, ha portato per la luce gialla²⁾ ai valori:

$$\alpha = 1,652$$

$$\gamma = 1,659$$

che sono superiori a quelli della pectolite determinati da Peacock³⁾ ($\alpha = 1,600$; $\gamma = 1,636$).

1) Peacock — On pectolite — Z. Kristallogr., vol. XC, 1935, pag. 97.

2) Filtro Lifa n° 395 per $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ circa.

3) l. c.

La birifrangenza

$$\alpha - \gamma = 0,007$$

calcolata oltre che dal valore degli indici anche direttamente per mezzo del compensatore di Berek su filamenti accuratamente isolati, risulta inferiore, non solo a quella corrispondente della pectolite, ma anche a quella calcolata per la stessa juxporite dalla Kostylewa. Tale autrice infatti ha trovato:

$$\alpha - \gamma = 0,0166$$

L'esiguità dei cristalli ed il loro costante appiattimento sempre secondo la stessa coppia di facce non permettono assolutamente, nemmeno facendo uso della piattaforma universale, la determinazione sicura nè di β nè delle altre birifrangenze principali e neanche dell'angolo degli assi ottici (una determinazione molto approssimata di quest'ultimo ha dato valori che si aggirano intorno a quelli altrettanto approssimati della Kostylewa). Non è quindi possibile, sui campioni che sono finora in nostro possesso, definire meglio, attraverso le sue proprietà ottiche, il minerale. Si è pensato allora che sarebbe stato più sicuro, per riuscire in ciò, un confronto fra le proprietà strutturali della juxporite e della pectolite basato su ricerche röntgenografiche. Non possedendo materiale adatto, non era certamente possibile ottenere fotogrammi che permettessero di giungere a risultati esaurienti. Doveva però sempre essere possibile dal semplice confronto dei fotogrammi stabilire l'eventuale identità fra juxporite e pectolite.

Le costanti reticolari della pectolite sono già note. Esse furono determinate da Warren e Biscoe¹⁾:

$$a = 7,91 \text{ \AA}$$

$$b = 7,08 \text{ \AA}$$

$$c = 7,05 \text{ \AA}$$

Questi autori confermarono anche che i cristalli di pectolite sono allungati secondo b . E' possibile quindi su un filamento unicristallino di pectolite eseguire un fotogramma del cristallo rotante secondo l'asse b . Analogamente, se la juxporite si identifica con la pectolite, da un suo filamento orientato come il precedente dovrebbe ottenersi lo stesso fotogramma.

Operando con molta cura al microscopio è stato possibile separare esilissimi filamenti unicristallini sia su una massa fibrosa di pectolite che su una di juxporite; ciascuno di essi fu poi successivamente fissato e centrato sul goniometro di una camera per fotogrammi del cristallo rotante di

1) Warren e Biscoe — The crystal structure of the monoclin pyroxenes. Z. Kristallogr. 80 (1931) 400.

78,6 mm. di diametro e irradiati con la $K_{\alpha 1}$ del rame per la durata di tre ore. I due fotogrammi che si ottennero mostrarono però, anche con semplice osservazione superficiale, evidenti differenze. Queste sono rese ancora più palesi da alcune determinazioni eseguite su di essi. La costante reticolare b calcolata dalla distanza delle »linee-strato« di diverso ordine, è risultata:

per la pectolite $b = 7,08 \text{ \AA}$

per la juxporite $b = 7,12 \text{ \AA}$

(supponendo per la juxporite la stessa orientazione della pectolite).

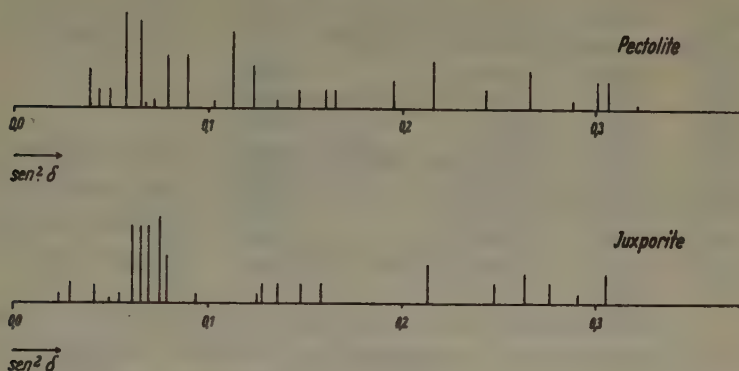
Il valore calcolato per la pectolite corrisponde esattamente a quello già determinato da Biscoe e Warren. Furono inoltre calcolati per entrambi i minerali i valori di $\sin^2 \delta$ per i piani della zona [010]. Essi sono raccolti nella tabella I unitamente ai valori di $2d$, 2δ e delle intensità delle singole linee¹⁾.

Tabella I.

Pectolite				Juxporite			
$2d$	2δ	$\sin^2 \delta$	I	$2d$	2δ	$\sin^2 \delta$	I
31,4	22,9	0,03941	4	20,1	14,7	0,01637	4
33,6	24,5	0,04502	2	24,3	17,7	0,02367	1
35,3	25,7	0,04946	2	26,5	19,3	0,02810	2
37,4	27,3	0,05569	10	32,5	23,7	0,04217	2
40,0	29,2	0,06354	9	35,3	25,7	0,04946	1/2
41,0	29,9	0,06655	1/2	36,8	26,8	0,05371	1
42,4	30,9	0,07097	1	37,3	27,2	0,05529	1/4
44,9	32,7	0,07924	6	39,2	28,6	0,06101	8
47,7	34,8	0,08943	6	40,5	29,5	0,06482	8
51,5	37,6	0,10386	1	41,7	30,4	0,06874	8
53,9	39,3	0,11308	8	43,7	31,9	0,07551	9
56,5	41,2	0,12379	3	44,5	32,5	0,07830	5
59,2	43,2	0,13552	1	48,8	35,6	0,09345	1
62,0	45,2	0,14768	2	55,5	41,4	0,12494	1
64,6	47,1	0,15964	2	57,2	41,7	0,12668	2
68,2	49,7	0,16479	2	59,4	43,3	0,13611	2
71,8	52,4	0,19493	3	62,0	45,2	0,14768	2
76,0	55,4	0,21608	5	64,3	46,9	0,15836	2
81,0	59,1	0,24323	2 (banda)	75,5	55,1	0,21393	4
85,2	62,1	0,26604	4	81,7	59,6	0,24698	2
89,0	64,9	0,28790	1	84,8	61,8	0,26372	3
91,2	66,5	0,30063	3	87,0	63,4	0,27612	2
92,2	67,2	0,30624	3	89,5	65,3	0,29107	1
94,8	69,1	0,32163	1	91,9	67,0	0,30463	3

1) Come era prevedibile, con gli esili cristalli di juxporite in nostro possesso non è stato possibile ottenere fotogrammi che permettessero di sviluppare con esattezza e sicurezza ulteriormente il calcolo.

Per rendere più facile il confronto è stata eseguita la rappresentazione grafica della fig. 1 ove sono riportati i valori di $\sin^2 \delta$ e delle rispettive intensità di riflessione di entrambi i minerali.



Fra questi diagrammi si nota una netta differenza sia nei valori di $\sin^2 \delta$ che nelle intensità. Anche i fotogrammi delle polveri, eseguiti sia sulla juxporite che sulla pectolite, dimostrarono di non essere l'un l'altro sovrapponibili. Quindi da questi dati röntgenografici (confronto dei fotogrammi del cristallo rotante e di quelli delle polveri, confronto fra i rispettivi valori della costante cristallografica *b*) si è indotti a ritenere che fra juxporite e pectolite non esista identità.

Facciamo ora qualche considerazione sulle proprietà chimiche dei due minerali. Gli autori sono concordi nell'ammettere per la pectolite la formula: $HNaCa_2(SiO_3)_3$. Per la juxporite, come già si è detto, non è stato possibile finora ricavarne alcuna, poichè le analisi furono eseguite, per necessità di cose, sempre su materiale impuro. Osservando però una sezione sottile del minerale si è potuto notare che la impurezza è costituita soprattutto da titanite. Si può quindi tentare il calcolo della formula, almeno in via approssimata, considerando che tutto il titanio sia presente come titanite, detraendo dalle analisi tutto il TiO_2 e le corrispondenti quantità di SiO_2 e CaO necessarie alla formula $CaSiTiO_5$. Ciò fu fatto su di una analisi della Kostylewa¹⁾ e su una del Wrewsky²⁾. I risultati sono i seguenti:

1) l. c.

2) Fersmann, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. A. BB. 55 (1927) 45.

Tabella II.

Analisi n° 1.

	%	R. M.	R. M. Titanite			
<i>SiO₂</i>	40,68	0,6773	0,0513	0,6260	0,6260	5,19
<i>TiO₂</i>	4,10	0,0513	0,0513	—	—	—
<i>Ti₂O₃</i>	0,69	0,0048	—	0,0048	0,1207	1,00
<i>Al₂O₃</i>	11,81	0,1159	—	0,1159		
<i>MnO</i>	0,28	0,0040	—	0,0040		
<i>CaO</i>	21,38	0,3812	0,0513	0,3299	0,3408	2,82
<i>MgO</i>	0,28	0,0069	—	0,0069		
<i>K₂O</i>	4,25	0,0451	—	0,0451	0,2534	2,09
<i>Na₂O</i>	12,91	0,2083	—	0,2083		
<i>H₂O</i>	3,26	0,1810	—	0,1810		
	<u>99,64</u>					

Tabella III.

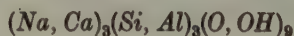
Analisi n° 2.

	%	R. M.	R. M. Titanite			
<i>SiO₂</i>	55,44	0,9231	0,0661	0,8570	0,8570	8,98
<i>TiO₂</i>	5,28	0,0661	0,0661	—		
<i>Ti₂O₃</i>	0,44	0,0031	—	0,0031		
<i>MnO</i>	0,45	0,0063	—	0,0063	0,2863	3,00
<i>CaO</i>	18,81	0,3354	0,0661	0,2693		
<i>MgO</i>	0,43	0,0107	—	0,0107		
<i>K₂O</i>	2,52	0,0268	—	0,0268	0,2004	2,10
<i>Na₂O</i>	10,76	0,1736	—	0,1736		
<i>H₂O</i>	5,61	0,3114	—	0,3114	0,3114	3,26
	<u>99,74</u>					

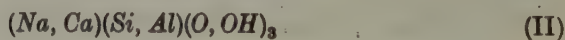
Dall'analisi della Kostylewa (analisi n° 1), dopo aver tolta la titanite, si può quindi calcolare la formula:



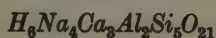
che è in certo qual modo simile a quella della pectolite; infatti la formula di quest'ultima può considerarsi appartenga ad una formula generale del tipo



o anche più semplicemente



La (I) calcolata per la juxporite potrebbe considerarsi appartenere a questa formula generale solo nel caso che contenesse una molecola di acqua in più, e cioè che fosse:



questo sarebbe allora un caso particolare della formula:



che non è altro che la (II) moltiplicata per sette.

Invece dall'analisi del Wrewsky (analisi n° 2), dopo aver detratta la titanite, si calcola:



formula che non ha alcuna analogia con quella della pectolite.

Si può quindi concludere che tutte le nuove ricerche, sia ottiche che cristallografiche e cristallochimiche ci inducono a confermare la non identità fra pectolite e juxporite.

Il mio pensiero grato e deferente va al Prof. F. Machatschki che con squisita gentilezza e cordialità mi ha accolto nel suo Istituto e con competenza e rara generosità mi ha prodigato insegnamenti e consigli.

Riassunto.

I pochi dati sinora noti sulle proprietà della juxporite potevano far dubitare che tale minerale fosse da identificarsi con la pectolite. Infatti esso viene indicato nel Hintze (Hdb. d. Min. Ergänzt. Bd. 1938 pag. 240) come una varietà di pectolite contenente Na_2O e K_2O e nello Strunz (Mineral. Tab. 1941) viene menzionato solo nell'indice come identico alla pectolite. Una nuova serie di ricerche sulle proprietà ottiche, chimiche e strutturistiche (queste ultime basate sul confronto di fotogrammi del cristallo rotante e delle polveri dei due minerali) portano a stabilire una non identità fra juxporite e pectolite.

Zusammenfassung.

Die wenigen bisher bekannten Angaben über die Eigenschaften des Juxporits konnten die Identität dieses Minerals mit dem Pektolith bezweifeln lassen. Er wird jedoch, z. B. in Hintze, Hdb. d. Min., Ergänzt.-Bd. 1938, 240 als Na_2O - und K_2O -haltiger Pektolith bezeichnet, in Strunz, Mineral.

Tab. 1941 nur im Index als wohl identisch mit Pektolith erwähnt und als selbständiges Mineral nicht angeführt. Eine Reihe neuer Untersuchungen über die optischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften (letztere auf den Vergleich von Drehkristall- und Pulveraufnahmen der zwei Mineralien gegründet) führt zum Schluß einer Nichtidentität des Juxporits mit dem Pektolith.

Istituto di Mineralogia delle Università di Monaco di Baviera, Luglio 1941, XX.

Istituto di Mineralogia della R. Università di Firenze, Gennaio 1942 XX

Eingegangen am 18. April 1942.

Die reziproken Gitter allgemeiner Punktlagen der 230 Raumgruppen.

Von G. Menzer, Berlin-Dahlem.

Einleitung.

Die Gitterkonstanten $b_i = \frac{1}{a_i \cos(a_i, b_i)}$ bestimmen die Elementarzelle des reziproken Gitters. Die Zelle ist stets primitiv. Läßt man jedoch im reziproken Gitter alle Punkte fort, denen keine Interferenzmaxima entsprechen, weil für sie aus Symmetriegründen der Strukturfaktor gleich Null wird, so findet man, daß das übrigbleibende Gitter in manchen Fällen aus größeren Zellen mit den Perioden $n_i b_i$ dreifach-periodisch aufgebaut erscheint, die zum Unterschied gegenüber den Elementarzellen Identitätszellen heißen mögen¹⁾.

Der Zweck dieser Untersuchung ist eine Zusammenstellung der nach Streichung der ausgelöschten Punkte resultierenden reziproken Gitterreste aller 230 Raumgruppen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß spezielle Punktlagen einer Raumgruppe meist zahlreichere Auslöschungen und folglich an Punkten ärmere Gitterreste aufweisen als die allgemeinen. Es erwies sich als zweckmäßig, die allgemeinen und die speziellen Punktlagen getrennt voneinander zu behandeln. Deshalb soll die vorliegende Mitteilung sich nur auf die ersteren erstrecken und eine zweite Mitteilung sich mit den letzteren befassen. Vorweggenommen sei die Beantwortung der Frage nach der Existenz von Identitätszellen: Für allgemeine Punktlagen gibt es nur raumzentrierte, einfach- und allseitig flächenzentrierte Identitätszellen; beschreibt man jedoch ein zentriertes primäres Gitter als ein primitives, was durch Wahl der Koordinatenachsen stets erreichbar ist, so wird die Identitätszelle in allen Fällen gleich der Elementarzelle. Speziellen Punktlagen entsprechen dagegen Identitätszellen mannigfacher Art und Größe.

I. Zusammenhang zwischen Symmetrie und Auslöschung.

Alle systematischen Auslöschungen, die bei Gitterkomplexen allgemeiner Punktlagen vorkommen, werden durch die zusätzlichen Translationen der Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen hervorgerufen. Der

1) G. Menzer, Z. Kristallogr. **99** (1938) 392.

Zusammenhang zwischen den Symmetrieelementen und den Auslöschungsgesetzen ist mehrfach untersucht worden¹⁾. Hier sei eine Ableitung gebracht, die der etwas skizzenhaften von W. L. Bragg²⁾ nahe verwandt ist.

1. Schraubenachsen. Einfach-periodische Auslöschungen.

Es sei G eine n -zählige Schraubenachse und $P_0, P_1, P_2, \dots, P_n$ eine Folge von Punkten, die durch die Schraubung zur Deckung gebracht werden. P_n sei der nächste zu P_0 identische Punkt in der Richtung der Achse G . Eine Welle, die bei der Spiegelung an der Ebenenschar durch P_0, P_n, P_{2n}, \dots die Braggsche Gleichung $2d \sin \frac{\theta}{2} = n' \lambda$ erfüllt, wird dann und nur dann ausgelöscht, wenn die Ebenen durch alle Punkte P_i in gleichen Abständen aufeinander folgen. Dann lautet die Braggsche Gleichung $2 \frac{d}{n} \sin \frac{\theta}{2} = \frac{n'}{n} \lambda = p \lambda$, wobei p eine ganze Zahl sein muß; d. h. es treten nur Reflexe durch n teilbarer Ordnungen auf. Äquidistant sind diejenigen Ebenen durch die P_i , die senkrecht auf G stehen. Neigt man jedoch diese Ebenen gegenüber G , so bleibt die Äquidistanz für beliebige Lagen des Punktes P_0 nur in den Fällen erhalten, wenn die Neigung um eine Schar von Geraden erfolgt, die in einer durch G verlaufenden Ebene liegen. Diese Bedingung ist nur für ganz spezielle Lagen von P_0 erfüllt. Die allgemeinen Auslöschungsregeln für Schraubenachsen lauten somit:

Netzebenen senkrecht zu einer n -zähligen Schraubenachse liefern nur Reflexe ganzzahliger $p \cdot \frac{n}{q}$ -ter Ordnungen, worin q die Anzahl von Elementartranslationen bedeutet, die für eine volle Schraubungsperiode erforderlich sind.

Es gibt infolgedessen nur eine beschränkte Anzahl von Auslöschungsgesetzen, die durch Schraubenachsen bedingt sind:

1. Zweizählige Schraubenachsen 2_1 parallel einer Koordinatenachse $[100]$, $[010]$ oder $[001]^3)$. Ausgelöscht sind die Maxima $(u00)$, $(0u0)$ oder $(00u)^4)$.

2. Dreizählige Schraubenachsen 3_1 und 3_2 parallel der hexagonalen Z -Achse $[0001]^4)$. Auslöschungen: $(000l)$, $l \neq 3n^7)$.

1) Z. B. C. Hermann, Z. Kristallogr. 68 (1928) 261.

2) W. H. Bragg and W. L. Bragg, The crystalline state, 1 (1933) 91—92.

3) Zweizählige Symmetriachsen senkrecht zu drei- und sechszähligen Achsen erzeugen keine neuen Netzebenenscharen; deshalb können viergliedrige Symbole des hexagonalen und trigonalen Systems hier nicht erscheinen.

4) Hier und im folgenden bedeutet u ungerade, g gerade.

5) Zweizählige Schraubenachsen 2_1 parallel einer Flächendiagonalen, z. B. $[110]$, erzeugen keine neue Schar von Netzebenen und können daher keine Auslöschungen verursachen.

6) Der überzählige Index des hexagonalen Systems ist hier und im folgenden immer an den Anfang des Symbols gestellt und in kleinerer Schrift gesetzt.

7) Auf rhomboedrische Koordinaten bezogen, haben die Schraubenachsen das Symbol $[111]$; Auslöschungen fehlen, weil die durch Schraubung entstehenden Netzebenen schon durch die rhomboedrische Translation erzeugt werden. Das selbe gilt für die dreizähligen Schraubenachsen des kubischen Gitters.

3. Vierzählige Schraubenachsen 4_1 und 4_2 parallel der Z-Achse [001] des tetragonalen und den Koordinatenachsen [001] \odot des kubischen Systems. Auslöschungen (00*l*) bzw. (00*l*) \odot , $l \neq 4n$.

4. Vierzählige Schraubenachsen 4_2 der gleichen Lage wie in 3. Auslöschungen: (00*u*) im tetragonalen, (00*u*) \odot im kubischen System.

5. Sechszählige Schraubenachsen 6_1 und 6_2 parallel [0001]. Auslöschungen: (000*l*), $l \neq 6n$.

6. Sechszählige Schraubenachsen 6_2 und 6_3 . Auslöschungen: (000*l*), $l \neq 3n$.

7. Sechszählige Schraubenachsen 6_3 . Auslöschungen: (000*u*).

Schraubenachsen bewirken stets nur Auslöschungen eines Teils der Ordnungen bestimmter Netzebenen (»seriale Auslöschungen«). Im reziproken Gitter sind nur Punkte auf Koordinatenachsen periodisch ausgelöscht (einfach-periodische Auslöschungen). Je weiter man sich vom Koordinatenursprung (000) entfernt, um so größer werden die Gebiete im reziproken Gitter, die frei von Auslöschungen sind. Es gibt hier keine Identitätszellen, die größer als Elementarzellen sind.

2. Gleitspiegelebenen. Zweifach-periodische Auslöschungen.

In Fig. 1 ist S eine Gleitspiegelebene mit der Gleitrichtung $P_0 P_1$; die Strecke $P_0 P_1$ ist die Translationsperiode in der Gleitrichtung. Legt man durch P_0, P_1, P_1, \dots Ebenen senkrecht zu S , so halbieren die Ebenen durch P'_1, \dots die Abstände zwischen den Ebenen durch P_0, P_1, \dots unabhängig davon, ob diese Ebenen senkrecht oder schräg zur Gleitrichtung stehen, denn alle Ebenen sind bei der Schrägstellung um eine Schar von Geraden geneigt, die in einer auf S senkrechten Ebene liegen.

Zu einem räumlichen Punktkomplex gelangt man vom Komplex der Fig. 1 durch schrittweise Translation der zickzackförmigen Ketten $P_0 P'_1 P_1 P'_2 P_2 \dots$ längs einer in S liegenden, zu $P_0 P_1$ nicht parallelen Richtung. Gehen die Ebenen durch die P' zugleich durch ungestrichene Punkte P benachbarter Ketten, so schaffen die zusätzlichen Translationen der Gleitspiegelung keine neuen Ebenen, und es kann keine Auslöschung auftreten. Je nach Lage der Gleitrichtung zu den Koordinatenachsen sind verschiedene Auslöschungsgesetze möglich. Sie sind im folgenden zusammengestellt, wobei als Gleitkomponente zunächst immer die halbe Translationsperiode in der Gleitrichtung angenommen wird.

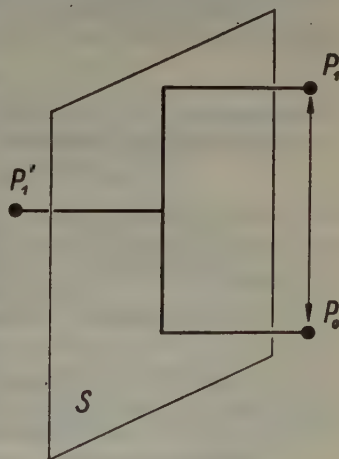


Fig. 1.

A. Gleitspiegelebene parallel zwei Koordinatenachsen [z. B. X und Z; senkrecht auf den Gleitspiegelebenen stehen Netzebenen ($h0l$)].

a) Gleitrichtung parallel einer der beiden Achsen (z. B. Z). Die Koordinaten der Punkte P_0 und P'_1 sind m, n, p und $m, \bar{n}, \frac{1}{2} + p$ oder, wenn man den Koordinatenursprung nach $m, 0, p$ verlegt, $0, n, 0$ und $0, \bar{n}, \frac{1}{2}$. Daraus folgen die Komponenten des Strukturfaktors für $(h0l)$

$$A = 1 + \cos \pi l, \quad B = 0$$

und Auslöschungen für $l = u$. Die Auslöschungen für alle möglichen Lagen der Gleitspiegelebene und der Gleitrichtung sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I.

Gleitrichtung	$a = [100]$	$b = [010]$	$c = [001]$
Gleitspiegelebene		ausgelöscht:	
(100)	—	$0ul$	$0ku$
(010)	$u0l$	—	$h0u$
(001)	$uk0$	$hu0$	—

Im tetragonalen System treten infolge der Symmetrie die Auslöschungen $u0l$ und $0ul$ bzw. $h0u$ und $0hu$ stets zusammen auf, im kubischen System sind mit der Auslöschung $u0l$ (bzw. $0ul$) die durch zyklische Permutation daraus ableitbaren verbunden. Das hexagonale System weist nur Gleitspiegelebenen parallel $(\bar{1}100)$, $(\bar{1}010)$ und, infolge der dreizähligen Symmetrie, $(01\bar{1}0)$ auf, sämtlich mit der Gleitrichtung $[0001]$; die gemeinsam in Erscheinung tretenden Auslöschungen sind: $h0u$, $h0hu$ und $0h\bar{h}u$.

b) Gleitrichtung parallel der Flächendiagonalen der XZ -Ebene. Die Koordinaten des Punktes P' sind $\frac{1}{2}, \bar{n}, \frac{1}{2}$, die Strukturfaktorkomponenten

$$A = 1 + \cos \pi (h + l), \quad B = 0;$$

Auslöschung für $h + l = u$. Tabelle II gibt die Auslöschungen in Abhängigkeit von der Lage der Gleitspiegelebene wieder.

Tabelle II.

Gleitspiegelebene	(100)	(010)	(001)
Gleitrichtung	$[011]$	$[101]$	$[110]$
oder	$[01\bar{1}]$	$[\bar{1}01]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$
Auslöschungen	$0h_i h_j$	$h_j 0h_i$	$h_i h_j 0, \quad h_i + h_j = u.$

Im tetragonalen System sind die Auslöschungen $h0l$ und $0hl$, im kubischen $h0l$, $0lh$ und $l0h$ miteinander gekoppelt. Im hexagonalen System kommen keine Gleitrichtungen der hier betrachteten Art vor.

B) Gleitspiegelebene parallel einer Koordinatenachse (z. B. Z) und der Winkelhalbierenden zwischen den beiden übrigen Koordinatenachsen, also entweder $(1\bar{1}0)$ oder (110) . Senkrecht auf der Gleitspiegelebene stehen die Flächen (hhl) bzw. $(h\bar{h}l)$.

a) Gleitrichtung parallel Z . Für $(1\bar{1}0)$ als Gleitspiegelebene wird $P_0 = [mnp]$ in $P'_1 = [n \ m \ \frac{1}{2} + p]$ übergeführt. Die Strukturfaktorkomponenten sind

$$A = \cos 2\pi (hm + hn + lp) (1 + \cos \pi l)$$

$$B = \sin 2\pi (hm + hn + lp) (1 + \cos \pi l),$$

die Auslöschungen hhu . Ebenso ergeben sich für Gleitspiegelebenen (110) die Auslöschungen $h\bar{h}u$.

Beide Auslöschungen erscheinen im tetragonalen System gemeinsam; im kubischen kommen die zyklischen Vertauschungen hinzu. Im rhomboedrischen können nur die Flächen $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ Gleitspiegelebenen sein; es sind daher allein die Auslöschungen hhu möglich. Weil das hexagonale System nur die Gleitrichtung $[0001]$ zuläßt und die Ebene $(01\bar{1}0)$ selbst Koordinatenebene ist, bleiben hier als Gleitspiegelebenen nur $(\bar{2}110)$ und die damit gleichwertigen $(1\bar{2}10)$ und $(11\bar{2}0)$ übrig; die gemeinsam auftretenden Auslöschungen sind $(\bar{2}h\ h\ h\ u)$, $(h\ \bar{2}h\ h\ u)$, $(h\ h\ \bar{2}h\ u)$.

b) Gleitrichtung parallel zur Raumdiagonalen der Elementarzelle. P'_1 ist $\frac{1}{2} + n\frac{1}{2} + m\frac{1}{2} + p$ bzw. $\frac{1}{2} - n\frac{1}{2} - m\frac{1}{2} + p$. Ausgelöscht sind hhl bzw. $h\bar{h}l$ mit $2h + l = u$, also wiederum hhu bzw. $h\bar{h}u$.

Ist die Gleitkomponente nicht die Hälfte, sondern ein Viertel der Identitätsperiode, so wird das Gitter raumzentriert und an die Stelle von $2h + l = u$ tritt die Bedingung $2h + l = 4n + 2$.

c) Gleitrichtung parallel der Winkelhalbierenden zwischen X - und Y -Achse hat als Auslöschungsbedingung die unlösbare Gleichung $2h = u$. Beträgt jedoch die Gleitkomponente ein Viertel der Identitätsperiode, so sind in einem basiszentrierten Gitter hhl und $h\bar{h}l$ ausgelöscht, wenn $h = u$ ist.

Gleitspiegelebenen bedingen also zweifach-periodische Auslöschungen in der Zone der auf dem Symmetrieelement senkrechten Geraden (»zonale« Auslöschungen). Im reziproken Gitter sind Punkte auf Ebenen ausgelöscht, die durch den Koordinatenursprung parallel den Gleitspiegelebenen verlaufen. Von den Elementarzellen verschiedene Identitätszellen sind nicht vorhanden.

3. Zwei verschiedenartige parallele Symmetrieelemente.

Dreifach-periodische Auslöschungen.

Eine große Anzahl von Raumgruppen kommt dadurch zustande, daß die einander parallelen Symmetrieachsen oder -ebenen nicht gleichartig sind, sondern daß z. B. zweizählige Dreh- und Schraubenachsen oder Spiegelebenen und Gleitspiegelebenen oder zwei Scharen von Gleitspiegelebenen mit verschiedenen Gleitrichtungen kombiniert werden. Alle diese Fälle haben eine Flächen- oder Raumzentrierung des Gitters zur Folge. Dreizählige Dreh- und Schraubenachsen bedingen das rhomboedrische Gitter.

a) Zweizählige Drehachsen und zweizählige Schraubenachsen. Sind D_1 und D_2 die Durchstoßpunkte zweier identischer Drehachsen durch die Zeichenebene (Fig. 2), so stellt sich bekanntlich in der Mitte zwischen ihnen zwangsläufig eine nichtidentische weitere Drehachse (D'_1) ein. Die Schraubenachse (S_1, S'_1) kann daher nur mitten zwischen D_1 und D'_1 oder D'_1 und D_2 durchstoßen. Der Abstand $D_1 - S_1$ ist folglich ein Viertel der Identitätsperiode $D_1 D_2$. Die Symmetrieachsen D_1 und S_1 führen den Punkt P_0 in P_1 und weiter in P'_0 über, wobei P'_0 parallel den Symmetrie-

achsen in deren Richtung um die halbe Identitätsperiode gegenüber P_0 und P_1 verschoben ist. Aus Fig. 2 folgt wegen $P_0 D_1 = D_1 P_1$ und $P_1 S_1 = S_1 P'_0$, daß P'_0 gegenüber P_0 ebenfalls eine Verschiebung um die Hälfte der Identitätsperiode $D_1 D_2$ aufweist. Beide Verschiebungen ergeben zusammen, daß stets diejenige Fläche zentriert ist, in der Dreh- und Schraubenachse liegen¹⁾.

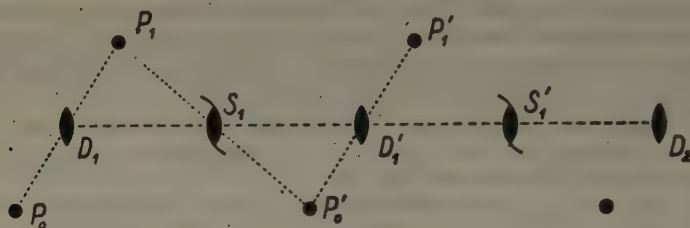


Fig. 2.

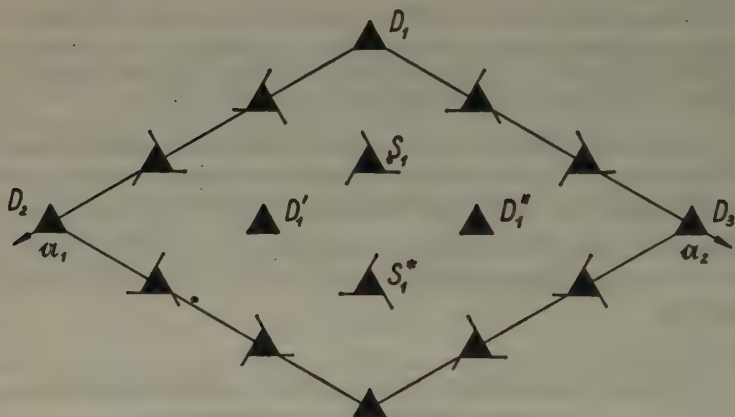


Fig. 3.

b) Vierzählige Drehachsen und zweizählige Schraubenachsen. Vierzählige Schraubenachsen und zweizählige Drehachsen. Beide Kombinationen kommen im tetragonalen System vor, und zwar in der Verbindung $4, 2_1, 4_2$ oder $4_1, 2, 4_3$. Die vier- und zweizähligen Achsen liegen miteinander abwechselnd in gleichen Abständen auf (110) - und $(\bar{1}\bar{1}0)$ -Ebenen. Da vierzählige Symmetrieachsen stets auch zweizählige sind, tritt in beiden Fällen Zentrierung von $\langle 110 \rangle$ -Ebenen, d. h. Raumzentrierung, auf. Andere Kombinationen von vierzähligen Dreh- und Schraubenachsen sind nicht möglich.

c) Dreizählige Drehachsen und dreizählige Schraubenachsen. Die Schar dreizähliger Drehachsen D_1, D_2, \dots (Fig. 3) hat zwei weitere Scharen ebenfalls dreizähliger Drehachsen D'_1, \dots und D''_1, \dots zur Folge. Dreizählige Schraubenachsen

1) Im rhombischen und kubischen System treten auch je zwei scheinbar voneinander unabhängige Dreh- und Schraubenachsen auf und bedingen allseitig flächenzentrierte Gitter. Diese Verdoppelung der Zahl von Symmetrieelementen ist jedoch nur durch das Festhalten an orthogonalen Koordinatensystemen bedingt.

können nur so eingefügt werden, daß sie eine D - mit einer D' - und einer D'' -Achse nacheinander zur Deckung bringen, z. B. durch S_1 oder S_1^* . Eine dreizählige Schraubenachse durch S_1 bringt eine Gruppe von drei Punkten um die Drehachse durch D_1 in eine dazu parallel orientierte Gruppe um die Drehachse durch D_1' und in eine weitere ebenfalls parallel orientierte Gruppe um die Drehachse durch D_1'' . Die zweite und dritte Punktgruppe sind gegenüber der ersten um $\frac{2}{3}a_1 + \frac{1}{3}a_2 + q \cdot a_3$ und $\frac{1}{3}a_1 + \frac{2}{3}a_2 + (1-q)a_3$ verschoben, wobei $q = \frac{1}{3}$, wenn S_1 eine Rechts-, und $q = \frac{2}{3}$, wenn S_1 eine Linksschraubenachse ist. S_1^* hat stets den entgegengesetzten Schraubungssinn als S_1 . Dreizählige Drehachsen, linke und rechte Schraubenachsen treten also entweder einzeln oder alle zugleich auf. Im letzteren Fall haben sie, wie die Punktgruppenverschiebungen zeigen, das rhomboedrische Gitter zur Folge.

Im hexagonalen System kommen ferner Kombinationen von 6_3 , 3 , 2_1 und 6_2 , 3_2 , 2 bzw. 6_4 , 3_1 , 2 vor, die nicht auf die Fälle a) und c) zurückgeführt werden können und keine Translationsgitter-Änderung zur Folge haben.

d) Spiegelebenen und Gleitspiegelebenen. Es seien in Fig. 4 S_1 und S_2 zwei identische Spiegelebenen und, mitten zwischen ihnen, S_1' die sich zwangsläufig einstellende nichtidentische Spiegelebene. Die Gleitspiegelebenen G_1, G_1' müssen daher in einem Viertel der Identitätsperiode S_1S_2 von den S entfernt liegen. Sind E_0, E_1, E_2 Ebenen, die durch P_0 und die daraus mit Hilfe der Symmetrieelemente S_1 und G_1 erzeugten Punkte P_1 und P_2 gehen, so ist der Abstand $E_0E_2 = E_0E_1 + 2(S_1G_1 - \frac{1}{2}E_0E_1) = 2S_1G_1 = \frac{1}{2}S_1S_2$. Der Punkt P_2 ist also gegenüber P_0 stets um die halbe Identitätsperiode senkrecht zu den Symmetrieebenen verschoben, außerdem in der Gleitrichtung um die Gleitkomponente $\frac{1}{2}a_j$ oder $\frac{1}{2}(a_i + a_j)^1$. Das bedeutet jedoch Zentrierung der Fläche, die durch Symmetrieebenennormale und Gleitrichtung geht, im zweiten Fall also Raumzentrierung.

e) Zwei Gleitspiegelebenen mit verschiedener Gleitrichtung. Der Punkt P_1 der Fig. 4 sei um die Gleitkomponente $\frac{1}{2}a_i$ oder $\frac{1}{2}(a_i - a_j)$ parallel der Gleitspiegelebene S_1 verschoben. Diese Verschiebung überträgt sich auch auf den Punkt P_2 und ist mit der Verschiebung in d) vektoriell zu addieren; das ergibt $\frac{1}{2}(a_i + a_j)$ oder $a_i + \frac{1}{2}a_j$, identisch mit $\frac{1}{2}a_j$, oder $\frac{1}{2}a_i$ oder a_i und bedeutet Raumzentrierung,

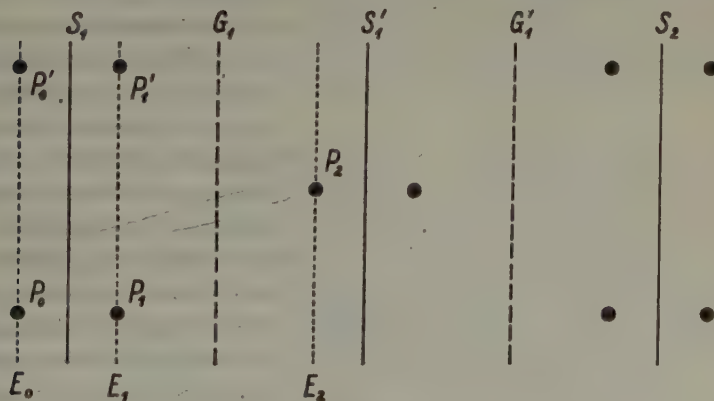


Fig. 4.

1) a_i, a_j sind Translationsperioden in der Gleitspiegelebene.

wenn die Gleitrichtungen mit den beiden zur Symmetrieebene parallelen Koordinatenachsen zusammenfallen, oder, wenn eine diagonale Gleitrichtung vorhanden ist, Zentrierung derjenigen Koordinatenebene, in der keine Gleitrichtung liegt. Zwei diagonale Gleitrichtungen $\frac{1}{2}(a_i + a_j)$ und $\frac{1}{2}(a_i - a_j)$ haben nur eine Halbierung der Gitterkonstanten senkrecht zur Gleitpiegelebene zur Folge.

Alle hier betrachteten Symmetrieelement-Kombinationen führen also zu zentrierten Gittern und zu den bekannten Auslöschungen:

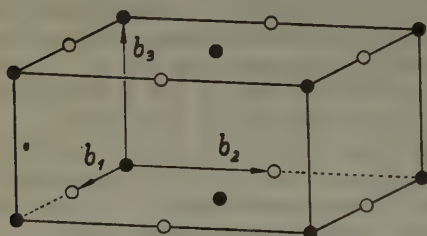


Fig. 5. ● mögliche Interferenzmaxima, ○ Auslöschungen.

Die gleiche Bedeutung haben die beiden Zeichen auch in den Figuren 6—24.

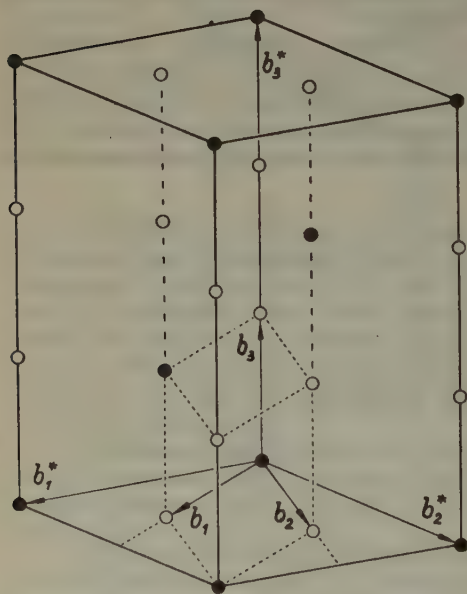


Fig. 6.

1. Basiszentriertes Gitter (*C*-Flächenzentrierung): (*h k l*) ausgelöscht für $h + k = u$. Bei *A*- und *B*-Flächenzentrierung ist entsprechend $k + l = u$ bzw. $h + l = u$.
2. Raumzentriertes Gitter: (*h k l*) ausgelöscht für $h + k + l = u$.
3. Allseitig flächenzentriertes Gitter: (*h g u*) (○) ausgelöscht [= (*h k l*) mit gemischten Indizes].
4. Rhomboedrisches Gitter in hexagonaler Aufstellung¹⁾: (*i h k l*) ausgelöscht, wenn $h - k - l \neq 3n$.

Die reziproken Gitter lassen sich in allen vier Fällen in Identitätszellen aufteilen:

1. Der *C*-Flächenzentrierung ist eine Identitätszelle mit den Kanten $2b_1, 2b_2, b_3$ zugeordnet, worin b_1, b_2, b_3 die reziproken Gitterkonstanten bedeuten. Die Basisfläche von der Größe $4b_1 b_2$ ist nur in den Ecken und in der Mitte besetzt, nicht auf den Kantenmitten (Fig. 5). Entsprechendes gilt für die *A*- und *B*-Flächenzentrierung.

1) Im folgenden stets auf das primäre Gitter $[000]$, $[\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}]$, $[\frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}]$ bezogen.

2. Dem raumzentrierten Gitter entspricht eine allseitig flächenzentrierte reziproke Identitätszelle mit den Kanten $2b_1, 2b_2, 2b_3$.

3. Dem allseitig flächenzentrierten eine raumzentrierte reziproke Identitätszelle mit den Kanten $2b_1, 2b_2, 2b_3$.

4. Die Identitätszelle des rhomboedrischen Gitters in hexagonaler Aufstellung hat als Gitterkonstanten $\sqrt{3} \cdot b_1, \sqrt{3} \cdot b_1, 3b_3$ (Fig. 6). Ihre Kanten b_1^* und b_2^* stehen senkrecht auf den Kanten b_2 und b_1 der Elementarzelle, haben also die gleiche Richtung wie die Kanten a_1 und a_2 der Elementarzelle des primären Gitters. Die Identitätszelle enthält die Punkte (000), $(\frac{2}{3} b_1^*, \frac{1}{3} b_1^*, \frac{1}{3} b_3^*)$ und $(\frac{1}{3} b_1^*, \frac{2}{3} b_1^*, \frac{2}{3} b_3^*)$ oder, auf die Koordinatenachsen b_1, b_2, b_3 der Elementarzelle bezogen, (000), (101), (012).

Die Auslöschungen sind nicht auf ausgezeichnete Netzebenen oder Zonen beschränkt, sondern wiederholen sich dreifach-periodisch (»integrale Auslöschungen«).

II. Raumgruppenbestimmung.

Der Abschnitt I zeigt, daß für allgemeine Punktlagen nur die Auslöschungen, die durch nicht-primitive Translationsgitter bewirkt werden, dreifach-periodisch sich wiederholende Identitätszellen der reziproken Gitter zur Folge haben. Alle übrigen Auslöschungen sind zwar auch periodisch, aber nur in bezug auf bestimmte zentrale Richtungen oder Ebenen des reziproken Gitters.

Die dreifach-periodischen Auslöschungen unterscheiden sich aber auch in einer anderen Beziehung grundsätzlich von den einfach- und zweifach-periodischen: sie sind überhaupt nur scheinbare Auslöschungen, die gar nicht auftreten, wenn man im primären Gitter die Kanten der einfachen Translationszelle zu Koordinatenachsen wählt. Die einfach- und zweifach-periodischen Auslöschungen sind dagegen reell und durch keine Achsenwahl zu umgehen.

Die Verteilung der Auslöschungen auf zwei Gruppen erschwert zumindest die Realisierung eines Vorschlages von M. Straumanis¹⁾, die Raumgruppe einer Kristallart mit Hilfe von Tafeln reziproker Gitter der 230 Raumgruppen zu bestimmen. Dazu müßte für jede Raumgruppe ein recht großer Bereich des reziproken Gitters gezeichnet werden, was die Tafeln sehr umfangreich und unübersichtlich machen würde, selbst bei Zusammenfassung derjenigen Raumgruppen, deren allgemeine Punktlagen die gleichen Auslöschungen aufweisen. Der Straumanissche Gedanke läßt sich mit Erfolg nur dort anwenden, wo das reziproke Gitter aus Identitäts-

1) M. Straumanis, Z. Kristallogr. **104** (1942) 18.

zellen aufgebaut ist, nämlich bei einem großen Teil der speziellen Punktlagen.

Der Unterschied zwischen den beiden Auslöschungsgruppen kann jedoch zu einem neuen Verfahren der Raumgruppenbestimmung verwandt werden. Es ist dabei zunächst das Translationsgitter an Hand der dreifach-periodischen Auslöschungen festzustellen und dann zu untersuchen, ob und in welcher Weise Punkte des reziproken Gitters auf den Kanten (100) \bigcirc und auf den Ebenen $[100]$ \bigcirc , $[110]$ \bigcirc und $[\bar{1}\bar{1}0]$ \bigcirc ausgelöscht sind¹⁾. Am zweckmäßigsten ist es, diese Untersuchung mit Hilfe eines nach den Indizierungsdaten der Röntgenaufnahmen gezeichneten reziproken Gitters durchzuführen: nach erfolgter Bestimmung des Translationsgitters wird die Verteilung der beobachteten Intensitätsmaxima und Auslöschungen auf den Koordinatenebenen $[100]$ \bigcirc und den Diagonalebenen $[110]$ \bigcirc und $[\bar{1}\bar{1}0]$ \bigcirc festgestellt und mit den in den 230 Raumgruppen möglichen Auslöschungen verglichen.

Diesem Zweck dient die Tabelle IV. Sie ist unterteilt nach Kristallsystemen und Translationsgittern und innerhalb dieser Glieder nach den für die Raumgruppen typischen Verteilungen der Auslöschungen auf $\{100\}$ - und $\{110\}$ -Ebenen des reziproken Gitters. Zur Ableitung der charakteristischen Auslöschungen ist nach Abschnitt I nur die Kenntnis der Symmetrieelemente jeder Raumgruppe erforderlich, die in einer für diese Zwecke idealen Weise in den »abgekürzten« Raumgruppensymbolen nach Hermann und Mauguin aufgezählt werden²⁾.

Die charakteristischen Auslöschungen sind in der Tabelle IV nicht im einzelnen genannt, sondern durch fettgedruckte Symbole angedeutet, deren Sinn sich aus der Tabelle III ergibt. Die Symbole sind so gewählt, daß sie nicht auf die Auslöschungen, sondern im Gegenteil auf die möglichen Interferenzmaxima hinweisen. So bedeutet X oder Y oder Z mit dem Zusatz $n = 2, 3, 4, 6$, daß auf einer Koordinatenachse nur jedes n -te Maximum (vom Nullpunkt aus gezählt) erscheinen kann. A, B, C sind Koordinatenebenen, D Diagonalebenen $\{110\}$. Die kleinen Buch-

1) Vom kubischen System abgesehen, wird nur ein Teil der aufgezählten Kanten und Ebenen von Auslöschungen betroffen (vgl. Tabelle IV).

2) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin 1935, I, 34—44. Die Bedeutung der Zeichen in den Raumgruppensymbolen ist daselbst, S. 3, erklärt. Die Symbole zählen zwar häufig mehr Symmetrieelemente auf, als zur eindeutigen Festlegung der Raumgruppe notwendig ist, enthalten aber alle Elemente, die Auslöschungen bedingen. Nur die Raumgruppen $T_4^1 - P\bar{4}3n$, $O_h^2 - Pn\bar{3}n$ und $O_h^3 - Pm\bar{3}n$ wären in dieser Hinsicht besser als $P\bar{4}3c$, $Pn\bar{3}c$ und $Pm\bar{3}c$ zu bezeichnen; die Raumgruppen $T^3 - I\bar{2}3$ und $T^6 - I\bar{2}_13$ müßten konsequenter Weise beide das Symbol $I\bar{2}3$ erhalten.

Tabelle III.

Symbole der Auslöschungen auf Koordinatenebenen $\{100\}$ und Diagonalebenen $\{110\}$ des reziproken Gitters.

Symbol	Figur	Nichtausgelöschte Gitterpunkte	System
Ae	7	$0gl$	monoklin, rhombisch ¹⁾
Ba	7	$h0g$	" "
		$h0g$ und $0hg$	tetragonal
		$\bar{h}0hg, h\bar{h}0g, 0h\bar{h}g$	hexagonal
		$h0g \bigcirc$ oder $0hg \bigcirc$	kubisch
Bc	7	$g0l$	monoklin, rhombisch ¹⁾
		$g0l$ und $0gl$	tetragonal
Bd	8	$g0g'$ und $u0u'$	monoklin, rhombisch ²⁾
		$g0g', u0u', 0gg', 0uu'$	tetragonal
		$g0g' \bigcirc$ und $u0u' \bigcirc$	kubisch
Cd	8	$gg'0$ und $uu'0$	monoklin, rhombisch ²⁾ , tetragonal
Da	7	$h\bar{h}g$ und $h\bar{h}g$	tetragonal
		$2h\bar{h}g, h2\bar{h}g, h\bar{h}2g$	hexagonal
		$h\bar{h}g \bigcirc$	rhomboedrisch
		$h\bar{h}g \bigcirc$ und $h\bar{h}g \bigcirc$	kubisch
Dd	8	$ggg' \bigcirc, uu'u' \bigcirc, g\bar{g}g' \bigcirc, u\bar{u}u' \bigcirc$	kubisch
B2	9	$g0g'$	monoklin, rhombisch ³⁾
		$g0g'$ und $0gg'$	tetragonal
		$gg'0 \bigcirc$	kubisch
C2	9	$gg'0$	tetragonal
D2	9	$ggg' \bigcirc$ und $g\bar{g}g' \bigcirc$	kubisch
Bd2	10	$hk0, h + k = 4n$	rhombisch ⁴⁾
		$hk0 \bigcirc, h + k = 4n$	kubisch
Dd2x	11	hhl und $h\bar{h}l, 2h + l = 4n$	tetragonal
		$hhl \bigcirc$ und $h\bar{h}l \bigcirc, 2h + l = 4n$	kubisch

1—4) Im rhombischen System sind hinter den Raumgruppensymbolen noch folgende Auslöschungssymbole verwendet:

	Symbol	Nichtausgelöschte Gitterpunkte
1)	Ab	$0kg$
	Ca	$hg0$
	Cb	$gk0$
2)	Ad	$0gg'$ und $0uu'$
3)	A2	$0gg'$
	C2	$gg'0$
4)	Ad2	$0kl, k + l = 4n$

5) Auf Ebenen des reziproken Gitters, die durch die Z-Achse gehen und Winkel von 30° mit der X- und Y-Achse bilden.

6) In ggg' und uuu' sind die beiden ersten Indizes einander gleich; der dritte (gestrichene) Index ist von ihnen unabhängig.

Symbol	Figur	Nichtausgelöschte Gitterpunkte	System
Brh	13	$\bar{h}h0l, h0\bar{h}l, 0\bar{h}hl, h-l=3n$	} rhomboedrisch
Crh	12	$ihk0, h-k=3n$	
Brh2x	14	$\bar{h}h0g, h0\bar{h}g, 0\bar{h}hg, 2h+g=6n$	
X2		$g00$	rhombisch
		$g00$ und $0g0$	tetragonal
Y2		$0g0$	monoklin, rhombisch
Z2		$00g$	rhombisch, tetragonal
		$00g \bigcirc$	kubisch
		$000g$	hexagonal
Z3		$000l, l=3n$	hexagonal
Z4		$00l, l=4n$	tetragonal
		$00l \bigcirc, l=4n$	kubisch
Z6		$000l, l=6n$	hexagonal

Tabelle IV.

Verteilung der Auslöschungen auf den Koordinatenachsen, Koordinatenebenen und Diagonalebenen $\{110\}$ des reziproken Gitters in den 230 Raumgruppen.

I. Triklines System.

1. Einfaches Gitter.

Keine Auslöschungen: $C_1^1 - P1, C_4^1 - P\bar{1}$.

II. Monoklines System. (Charakteristische Auslöschungen auf A, B, C).

I. Einfaches Gitter.

Auslöschungen:

keine : $C_1^1 - Pm, C_2^1 - P2, C_{2h}^1 - P2/m$.

Y2 : $C_2^2 - P2_1, C_{2h}^2 - P2_1/m$.

Ba : $C_2^2 - Pc, C_{2h}^4 - P2/c$.

Be : $C_2^2 - Pa, C_{2h}^4 - P2/a$.

Bd : $C_2^2 - Pn, C_{2h}^4 - P2/n$.

Y2, Ba: $C_{2h}^5 - P2_1/c$.

Y2, Be: $C_{2h}^5 - P2_1/a$.

Y2, Bd: $C_{2h}^5 - P2_1/n$.

2. Basiszentriertes Gitter (Translationsgitter-Auslöschungen: Ac, Bc, Cd)¹⁾.

Ac, Bc, Cd: $C_2^3 - Cm, C_2^3 - C2, C_{2h}^3 - C2/m$.

Ac, B2, Cd: $C_2^4 - Cc, C_{2h}^6 - C2/c$.

1) Ist nicht die C -Ebene, sondern die A -Ebene (YZ -Ebene) zentriert, so tritt **Ca** (nichtausgelöschte Punkte: $hg0$) für **Ac**, **Ba** für **Bc** und **Ad** (nichtausgelöschte Punkte: $0gg'$ und $0uu'$) für **Cd**.

III. Rhombisches System. (Charakteristische Auslöschungen auf A, B, C).

1. Einfaches Gitter.

Auslöschungen:

- keine : $C_{2v}^1 - Pmm$, $D_2^1 - P222$, $D_{2h}^1 - Pmmm$.
 $X2$: $D_2^2 - P222_1$ (Z2).
 $X2, Y2$: $D_2^3 - P2_12_12$ (X2, Y2).
 $X2, Y2, Z2$: $D_2^4 - P2_12_12_1$.
 Ba : $C_{2v}^2 - Pmc$ (Ba), $C_{2v}^4 - Pma$ (Be), $D_{2h}^5 - Pmma$ (Cb).
 Bd : $C_{2v}^3 - Pmn$ (Bd), $D_{2h}^3 - Pmmn$ (Cd).
 Ba, Ba (Fig. 15): $C_{2v}^5 - Pca$ (Ab, Be), $D_{2h}^{11} - Pbcm$ (Ac, Ba).
 (Fig. 16): $C_{2v}^6 - Pba$ (Ac, Be), $D_{2h}^9 - Pbam$ (Ac, Be).
 (Fig. 17): $C_{2v}^3 - Pcc$ (Ab, Ba), $D_{2h}^3 - Pccm$ (Ab, Ba).
 Ba, Bd (Fig. 18): $C_{2v}^2 - Pna$ (Be, Ad), $D_{2h}^5 - Pnma$ (Cb, Ad).
 (Fig. 19): $C_{2v}^6 - Pnc$ (Ba, Ad), $D_{2h}^7 - Pmna$ (Cb, Bd).
 Bd, Bd : $C_{2v}^0 - Pnn$ (Ad, Bd), $D_{2h}^{11} - Pnnm$ (Ad, Bd).
 $*Ba, Ba, Ba$ (Fig. 20): $D_{2h}^5 - Pbca$ (Ac, Ba, Cb).
 $*$ (Fig. 21): $D_{2h}^6 - Pcca$ (Ab, Ba, Cb).
 $*Ba, Ba, Bd$ (Fig. 22): $D_{2h}^{14} - Pbcn$ (Ac, Ba, Cd).
 (Fig. 23): $D_{2h}^4 - Pban$ (Ac, Be, Cd).
 $*$ (Fig. 24): $D_{2h}^9 - Pccn$ (Ab, Ba, Cd).
 $*Ba, Bd, Bd$: $D_{2h}^6 - Pnna$ (Cb, Ad, Bd).
 Bd, Bd, Bd : $D_{2h}^8 - Pnnn$.

2. Einfach flächenzentriertes Gitter: Ba, Ba, Bd.

- Ba, Ba, Bd : $C_{2v}^{14} - Amm$ (Ba, Ca, Ad), $C_{2v}^{11} - Cmm$ (Ac, Be, Cd),
 $D_2^6 - C222$ (Ac, Be, Cd), $D_{2h}^9 - Cmmm$ (Ac, Be, Cd).
 $Ba, Ba, B2$: $C_{2v}^{15} - Abm$ (Ba, Ca, A2), $D_{2h}^{11} - Cmma$ (Ac, Be, C2).
 $Ba, Bd, B2$: $C_{2v}^{16} - Ama$ (Ca, Ad, B2), $C_{2v}^{12} - Cmc$ (Ac, Cd, B2),
 $D_{2h}^{11} - Cmcm$ (Ac, Cd, B2).
 $Ba, B2, B2$: $C_{2v}^{17} - Aba$ (Ca, A2, B2), $D_{2h}^{18} - Cmca$ (Ac, B2, C2).
 $Bd, B2, B2$: $C_{2v}^{13} - Ccc$ (Cd, A2, B2), $D_{2h}^{10} - Cccm$ (Cd, A2, B2).
 $B2, B2, B2$: $D_{2h}^{24} - Ccca$.
 $Z2, Ba, Ba, Bd$: $D_2^5 - C222_1$ (Z2, Ac, Be, Cd).

3. Raumzentriertes Gitter: Bd, Bd, Bd.

- Bd, Bd, Bd : $C_{2v}^0 - Imm$, $D_2^6 - I222$, $D_2^9 - I2_12_12_1$, $D_{2h}^{25} - Immm$.
 $Bd, Bd, B2$: $C_{2v}^{22} - Ima$ (Ad, B2, Cd), $D_{2h}^{28} - Imma$ (Ad, Bd, C2).
 $Bd, B2, B2$: $C_{2v}^{21} - Iba$ (A2, B2, Cd), $D_{2h}^{26} - Ibam$ (A2, B2, Cd).
 $B2, B2, B2$: $D_{2h}^{24} - Ibca$.

4. Allseitig flächenzentriertes Gitter: B2, B2, B2.

- $B2, B2, B2$: $C_{2v}^{18} - Fmm$, $D_2^7 - F222$, $D_{2h}^{23} - Fmmm$.
 $*B2, Bd2, Bd2$: $C_{2v}^{19} - Fdd$ (Ad2, Bd2, C2).
 $*Bd2, Bd2, Bd2$: $D_{2h}^{24} - Fddd$.

IV. Tetragonales System. (Charakteristische Auslöschungen auf B, D [110], C .)

1. Einfaches Gitter.

Auslöschungen:

keine	: $S_4^1 - P_4^1, C_4^1 - P_4, C_{4h}^1 - P_4/m; D_{2d}^1 - P_4^1 2m, D_{2d}^5 - P_4^1 2m, C_{4v}^1 - P_4^1 mm, D_4^1 - P_4^1 2, D_{4h}^1 - P_4^1 /mmm.$
X2	: $D_{2d}^3 - P_4^1 2m, D_4^2 - P_4^1 2.$
Z2	: $C_4^3 - P_4^1, C_{4h}^3 - P_4^1 /m; D_4^5 - P_4^1 2.$
Z4	: $C_4^4 - P_4^1, C_4^4 - P_4^1; D_4^5 - P_4^1 2, D_4^7 - P_4^1 2.$
X2, Z2	: $D_4^6 - P_4^1 2.$
X2, Z4	: $D_4^4 - P_4^1 2, D_4^5 - P_4^1 2.$
Ba	: $D_{2d}^6 - P_4^1 2, C_{4v}^3 - P_4^1 cm, D_{4h}^1 - P_4^1 /mcm.$
Bc	: $D_{2d}^7 - P_4^1 2, C_{4v}^2 - P_4^1 cm, D_{4h}^3 - P_4^1 /mbm.$
Bd	: $D_{2d}^8 - P_4^1 2, C_{4v}^4 - P_4^1 cm, D_{4h}^1 - P_4^1 /mmm.$
Da	: $D_{2d}^2 - P_4^1 2c, C_{4v}^7 - P_4^1 cm, D_{4h}^3 - P_4^1 /nmc.$
Cd	: $C_{4h}^3 - P_4^1 /n; D_{4h}^7 - P_4^1 /nm.$
Ba, Da	: $C_{4v}^5 - P_4^1 cc, D_{4h}^2 - P_4^1 /mcc.$
*Bc, Da	: $C_{4v}^6 - P_4^1 bc, D_{4h}^3 - P_4^1 /mbc.$
Bd, Da	: $C_{4v}^4 - P_4^1 nc, D_{4h}^6 - P_4^1 /nnc.$
*Ba, Cd	: $D_{4h}^1 - P_4^1 /ncm.$
Bc, Cd	: $D_{4h}^3 - P_4^1 /nbm.$
Bd, Cd	: $D_{4h}^1 - P_4^1 /nnm.$
Da, Cd	: $D_{4h}^5 - P_4^1 /nmc.$
*Ba, Da, Cd	: $D_{4h}^8 - P_4^1 /ncc.$
*Bc, Da, Cd	: $D_{4h}^1 - P_4^1 /nbc.$
Bd, Da, Cd	: $D_{4h}^4 - P_4^1 /nnc.$
X2, Da	: $D_{2d}^4 - P_4^1 2c.$
Z2, Cd	: $C_{4h}^4 - P_4^1 /n.$

2. Raumzentriertes Gitter: Bd, Da, Cd.

Bd, Da, Cd	: $S_4^2 - I_4^1, C_4^5 - I_4, C_{4h}^5 - I_4/m; D_{2d}^3 - I_4^1 2m, D_{2d}^{11} - I_4^1 2m, C_{4v}^9 - I_4^1 mm, D_4^9 - I_4^1 2, D_{4h}^{11} - I_4^1 /mmm.$
B2, Da, Cd	: $D_{2d}^{10} - I_4^1 2c, C_{4v}^8 - I_4^1 cm, D_{4h}^9 - I_4^1 /mcm.$
Bd, Dd2z, Cd	: $D_{2d}^{12} - I_4^1 2d, C_{4v}^{11} - I_4^1 md.$
Bd, Dd2z, C2	: $D_{4h}^9 - I_4^1 /amd.$
B2, Dd2z, Cd	: $C_{4v}^{12} - I_4^1 cd.$
B2, Dd2z, C2	: $D_{4h}^{10} - I_4^1 /acd.$
Z4, Bd, Da, Cd	: $C_4^9 - I_4^1; D_{4h}^{10} - I_4^1 2.$
Z4, Bd, Da, C2	: $C_{4h}^9 - I_4^1 /a.$

V. Hexagonales System (einschließlich der trigonalen und rhomboedrischen Klassen). (Charakteristische Auslöschungen auf B, D, C)¹⁾.

1. Einfaches Gitter.

Auslöschungen:

keine	: $C_3^1 - C_3, C_3^1 - C_3; C_{3v}^1 - C_3m, C_{3v}^2 - C_3^1 m, D_3^1 - C_3^1 12, D_3^2 - C_3^1 2, D_{3d}^1 - C_3^1 1m, D_{3d}^2 - C_3^1 m /$
-------	---

1) B sind Koordinatenebenen des reziproken Gitters, die die Z -Achse enthalten. Die D -Ebenen gehen ebenfalls durch die Z -Achse und bilden Winkel von 30° mit den B -Ebenen.

	$C_{2h}^1 - C6, C_6^1 - C6, C_{6h}^1 - C6/m; D_{2h}^1 - C6m2,$ $D_{2h}^3 - C62m, C_{6v}^1 - C6mm, D_6^1 - C62, D_{6h}^1 - C6/mmm.$
Z2	$: C_6^6 - C6_3, C_{6h}^2 - C6_3/m; D_6^6 - C6_32.$
Z3	$: C_3^2 - C3_1, C_3^3 - C3_2; D_3^3 - C3_12, D_3^4 - C3_12,$ $D_3^5 - C3_12, D_3^6 - C3_22 / C_6^2 - C6_2, C_6^5 - C6_4;$ $D_6^4 - C6_22, D_6^5 - C6_42.$
Z6	$: C_6^2 - C6_1, C_3^3 - C6_3; D_6^2 - C6_12, D_6^3 - C6_32.$
Ba	$: C_{3v}^3 - C3c, D_{3d}^4 - C3c / D_{2h}^2 - C6c2, C_{6v}^3 - C6cm,$ $D_{6h}^3 - C6/mcm.$
Da	$: C_{3v}^4 - C31c, D_{3d}^3 - C31c / D_{2h}^4 - C62c, C_{6v}^4 - C6mc,$ $D_{6h}^4 - C6/mmc.$
Ba, Da	$: C_{6v}^2 - C6cc, D_{6h}^2 - C6/mcc.$

2. Rhomboedrisches Gitter (in hexagonaler Aufstellung): Brh, Crh.

Brh, Crh¹	$: C_3^4 - R3, C_{3i}^2 - R3; C_{3v}^5 - R3m, D_3^7 - R32, D_{3d}^5 - R3m.$
Brh2z, Crh²	$: C_{3v}^6 - R3c, D_{3d}^6 - R3c.$

VI. Kubisches System. (Charakteristische Auslöschungen auf *B* und *D*.)

1. Einfaches Gitter.

Auslöschungen:

keine	$: T^1 - P23, T_h^1 - Pm3; T_d^1 - P43m, O^1 - P43, O_h^1 - Pm3m.$
Z2	$: T^4 - P2_13, O^3 - P4_23.$
Z4	$: O^6 - P4_33, O^7 - P4_13.$
Ba	$: T_h^3 - Pa3.$
Bd	$: T_h^2 - Pn3; O_h^1 - Pn3m.$
Da	$: T_d^4 - P43n, O_h^3 - Pm3n.$
Bd, Da	$: O_h^4 - Pn3n.$

2. Raumzentriertes Gitter: Bd, Da.

Bd, Da	$: T^3 - I23, T^5 - I2_13, T_h^5 - Im3; T_d^3 - I43m,$ $O^5 - I43, O_h^9 - Im3m.$
*Bd, Dd2z	$: T_d^6 - I43d.$
*B2, Da	$: T_h^7 - Ia3.$
*B2, Dd2z	$: O_h^{10} - Ia3d.$
*Z4 Bd, Da	$: O^8 - I4_13.$

3. Flächenzentriertes Gitter: B2, Dd.

B2, Dd	$: T^2 - F23, T_h^3 - Fm3; T_d^2 - F43m, O^3 - F43, O_h^1 - Fm3m.$
B2, D2	$: T_d^5 - F43c, O_h^1 - Fm3c.$
Bd2, Dd	$: T_h^1 - Fd3; O_h^1 - Fd3m.$
Bd2, D2	$: O_h^8 - Fd3c.$
*Z4, B2, Dd	$: O^4 - F4_13.$

1) Bei rhomboedrischer Aufstellung: keine Auslöschungen.

2) Bei rhomboedrischer Aufstellung: nur **Da**.

staben **a, b, c, d** geben bei reihenweise angeordneten Auslöschungen die Reihenrichtungen an (Fig. 7 und 8), wobei **a, b, c** hinter **A, B, C** den Koordinatenachsen X, Y, Z entsprechen; nur bei **D-Ebenen** ist **a** die auf

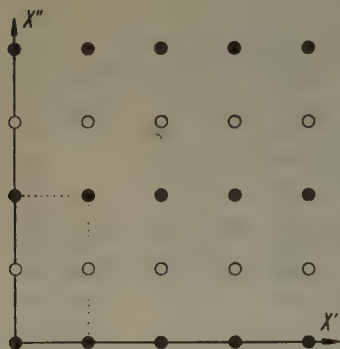


Fig. 7.

Ba ($X' = X, X'' = Z$)

Bc ($X' = Z, X'' = X$)

Da ($X' = (110)\text{-Richtung}, X'' = Z$)

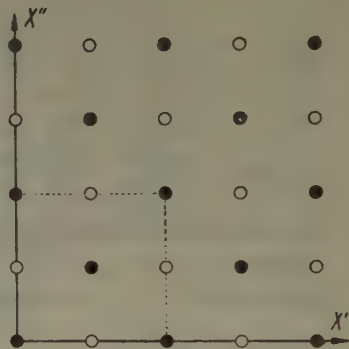


Fig. 8.

Bd (X' und X'' sind X - und Z -Achse)

Cd (X' und X'' sind Y - und Z -Achse)

Dd ($X' = (110)\text{-Richtung}, X'' = Z$).

In den Figuren 7—14 umgrenzen die punktierten Linien zweifach-periodisch sich wiederholende Identitätsparallelogramme.

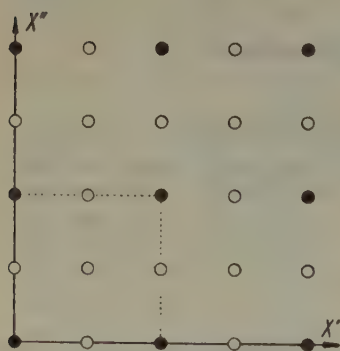


Fig. 9. **B2; C2; D2** (Bedeutung von X' und X'' analog der in Fig. 8).

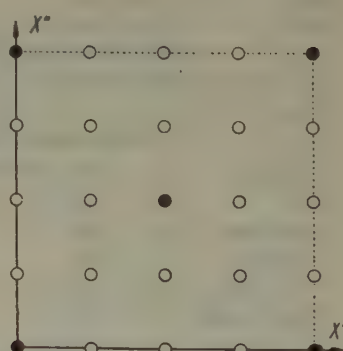


Fig. 10. **Bd2** (X' und X'' sind Koordinatenachsen).

Z senkrechte Richtung; **d** ist stets die Richtung der Ebenendiagonalen. Die Zahl **2** hinter **A, B, C, D** weist darauf hin, daß die nichtausgelöschten Gitterpunkte in den Ecken von Parallelogrammen liegen, deren Kanten die doppelte Länge der Elementarparallelogramme besitzen (Fig. 9); dementsprechend sind bei **Bd2** die Kanten gegenüber **Bd** verdoppelt (Fig. 10);

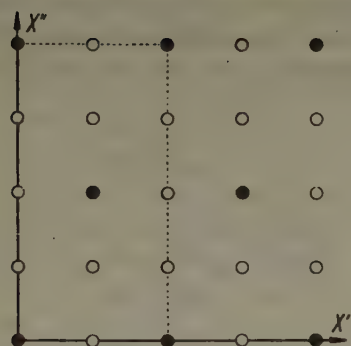


Fig. 11. Dd2z ($X' = (110)$ -Richtung, $X'' = Z$).

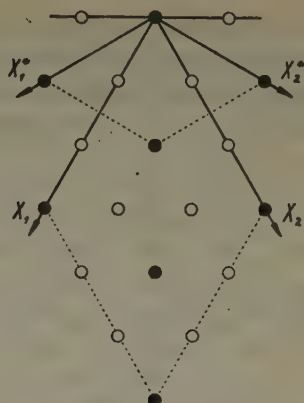


Fig. 12. Crh (X_1, X_2 — Koordinatenachsen des reziproken Gitters, X_1, X_2 — Kanten der Identitätszelle).

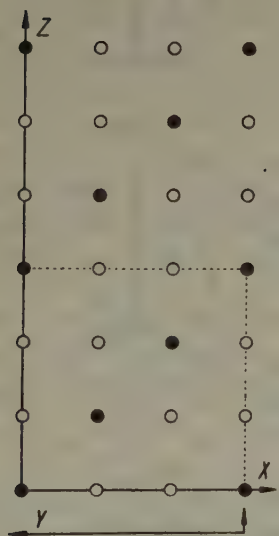


Fig. 13. Brh.

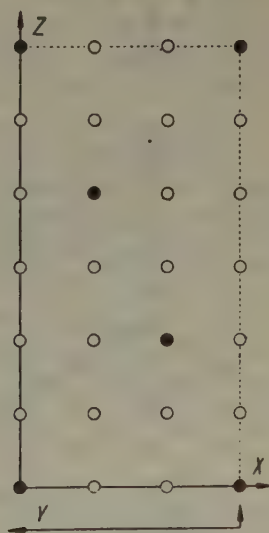


Fig. 14. Brh2z.

bei 2z ist nur die Kante parallel Z verdoppelt (Fig. 11 und 14). Schließlich ist rh die Abkürzung für rhomboedrisch.

Weist das reziproke Gitter infolge der Kristallsymmetrie mehrere gleichwertige Koordinatenachsen oder -ebenen oder Diagonalebenen auf, so ist in Tabelle IV stets nur eines der gleichwertigen Elemente genannt; bei Koordinatenebenen ist dabei meist dem Symbol B der Vorzug gegeben.

Im rhombischen System kann jede Koordinatenachse zur X - oder Y - oder Z -Achse, jede Koordinatenebene zur A -, B -, C -Ebene gemacht werden. Um eine möglichst einfache und übersichtliche Systematik zu erreichen, wurde bei den Auslöschungssymbolen auf eine Bindung an eine

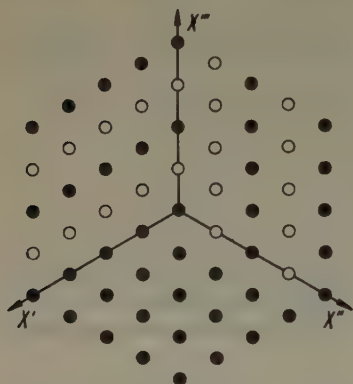


Fig. 15.

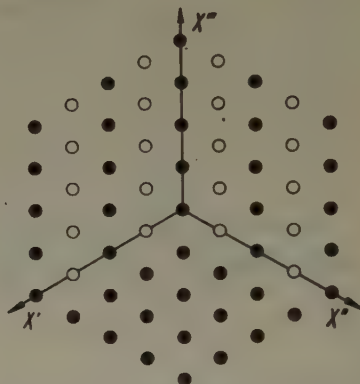


Fig. 16.

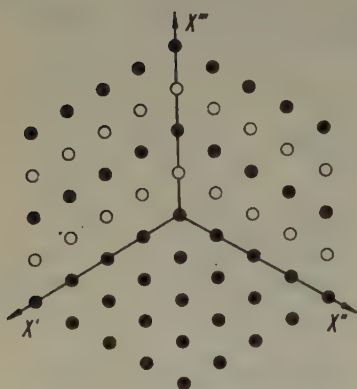


Fig. 17.

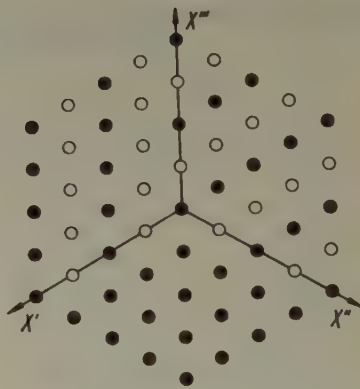


Fig. 18.

bestimmte Aufstellung verzichtet. Die der Aufstellung der »Internationalen Tabellen« entsprechenden Symbole sind hinter jedem Raumgruppensymbol in Klammern hinzugefügt. Für die Kombinationen von **Ba**-Auslöschungen untereinander oder mit **Bd**-Auslöschungen sind in den Fig. 15—24 die drei Koordinatenebenen mit allen möglichen Interferenzmaxima gezeichnet. Die Koordinatenachsen X' , X'' , X''' sind den Koordinatenachsen X , Y , Z des Kristalls im allgemeinen durch Drehen der Figur zuzuordnen. Nur bei

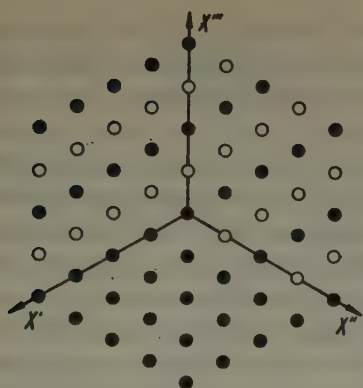


Fig. 19.

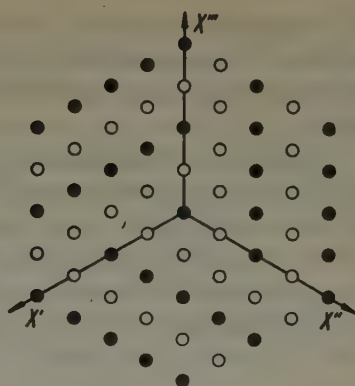


Fig. 20.

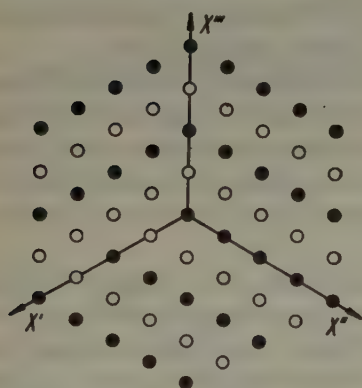


Fig. 21.

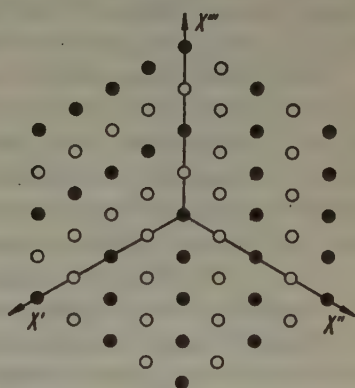


Fig. 22.

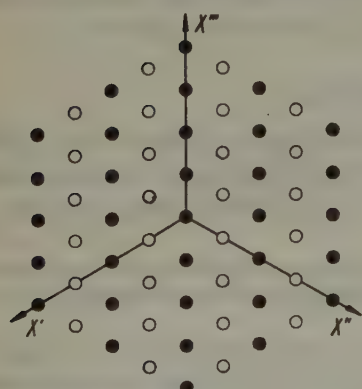


Fig. 23.

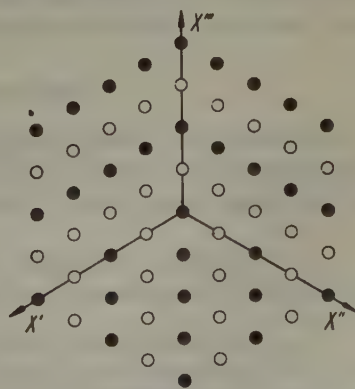


Fig. 24.

den Figuren 15 und 18—22, sowie den Typen Ba und B2, Cd, für die hier keine Figuren gezeichnet sind, kann eine nichtzyklische Achsenvertauschung, d. h. eine spiegelbildliche Darstellung der Figuren notwendig werden.

Besondere Aufmerksamkeit verlangen die Koordinatenachsen und $\{110\}$ -Kanten, da sich in ihnen zwei Ebenen mit verschiedenen Auslöschungsgesetzen schneiden und die Koordinatenachsen außerdem Orte einfachperiodischer Auslöschungen sein können. Hier gilt ganz allgemein: ein Punkt auf einer $\{100\}$ - oder $\{110\}$ -Kante ist ausgelöscht, sobald eins der Auslöschungsgesetze seine Auslöschung verlangt. So bestimmt das Z4 bei den Typen Z4, Bd, Da, Cd und Z4, Bd, Da, C2 im tetragonalen System die Auslöschungen auf der Z-Achse und bei den Typen Z4, Bd, D2 und Z4, B2, Dd im kubischen System die Auslöschungen auf allen Koordinatenachsen. Weitere Beispiele zeigen z. B. die Fig. 20, 21, 22 und 24. Alle solche Fälle sind durch ein Sternchen * vor dem Symbol gekennzeichnet.

Die Auslöschungen auf $\{100\}$ - und $\{110\}$ -Flächen, die nur vom Translationsgitter herrühren, sind in der Tabelle IV im Anschluß an das Translationsgitter genannt. Bei jedem System sind diejenigen Ebenen erwähnt, auf denen die charakteristischen Auslöschungen liegen können¹). Andere als die aufgezählten Ebenen brauchen für die Raumgruppenbestimmung nicht herangezogen zu werden.

Ist die Laue-Symmetrie bekannt, so kann sie in einigen Fällen zu einer engeren Auswahl zwischen mehreren Raumgruppen oder sogar zur eindeutigen Raumgruppenbestimmung führen. Diese Fälle sind aber, wie die Tabelle IV zeigt, nicht zahlreich²). Deshalb empfiehlt es sich, nicht die Kristallsysteme nach Laue-Symmetrien zu unterteilen, wie es z. B. in den »Internationalen Tabellen« geschieht, sondern die Laue-Symmetrie erst nach Ermittlung des Auslöschungstyps in Betracht zu ziehen.

Zusammenfassung.

Die reziproken Gitter allgemeiner Punktlagen weisen nur dann Identitätszellen auf, die größere als die elementaren Perioden besitzen, wenn die Punktlagen raum-, flächen- oder allseitig flächenzentriert oder rhom-

1) Im trigonalen, hexagonalen, tetragonalen und kubischen System genügt dabei die Betrachtung einer einzigen der kristallographisch gleichwertigen B- bzw. D-Ebenen.

2) In der Tabelle IV sind die Raumgruppen verschiedener Laue-Symmetrie durch ein fettes Semikolon voneinander getrennt. Beim hexagonalen System trennt außerdem ein schräger Strich die rhomboedrischen Kristallklassen von den hexagonalen.

boedrisch (bei hexagonaler Aufstellung) sind (dreifach-periodische oder »integrale« Auslöschungen). Alle übrigen Auslöschungen sind nicht dreifach-periodisch, sondern liegen auf Koordinatenachsen oder auf Zentral-ebenen der Formen 100 und 110 des reziproken Gitters (einfach-periodische oder »seriale« und zweifach-periodische oder »zonale« Auslöschungen).

Der grundsätzliche Unterschied zwischen der ersten und den beiden übrigen Gruppen von Auslöschungen wurde der Einteilung einer Auslöschungstabelle zugrunde gelegt, die sich im übrigen nach den einfach- und zweifach-periodischen Auslöschungen gliedert. Die Tabelle eignet sich besonders zur Raumgruppenbestimmung mit Hilfe von Zeichnungen des reziproken Gitters, die nach Indizierungsdaten von Röntgenaufnahmen angefertigt werden

Max-Planck-Institut, Berlin-Dahlem, April 1942.

Eingegangen am 4. Mai 1942.

Zur graphischen Berechnung der Brechungsquotienten für eine beliebige Richtung eines doppelbrechenden Kristalles aus der optischen Indikatrix.

Von H. Tertsch, Wien.

Sehr lange schon ist die Aufgabe gelöst, wie aus den bekannten Hauptlichtgeschwindigkeiten eines doppelbrechenden Kristalles und aus der Kenntnis der Lage der optischen Symmetrieachsen die Geschwindigkeiten der beiden, in der gleichen Wellennormalenrichtung wirkenden Wellenebenen bestimmt werden können¹⁾. Damit sind natürlich auch die Brechungsquotienten für die beiden in der gleichen Fortpflanzungsrichtung laufenden Wellenebenen gegeben. Seit L. Fletcher²⁾ den Begriff der Indikatrix als Bezugsfläche einführte, lassen sich rechnerisch die Brechungsquotienten für eine beliebige Wellennormalenrichtung unmittelbar aus dieser Fläche ableiten, doch sind alle diese Rechnungen recht umständlich und erfordern eine ziemliche Menge konstruktiver Vorarbeiten hinsichtlich der eindeutigen Festlegung der Richtungskosinusse der zu untersuchenden Wellennormalen, so daß die Frage nahe lag, ob es nicht möglich wäre, mit einer praktisch ausreichenden Genauigkeit auf graphisch-konstruktivem Wege aus der Indikatrix die Brechungsquotienten für eine beliebige Richtung im Kristall zu ermitteln.

Bekanntlich kann sehr leicht mit Hilfe der Fletcherschen Indikatrix für irgendeine Wellennormalenrichtung die Lage der Schwingungsrichtungen der beiden normal aufeinander polarisierten Wellenebenen angegeben werden. Man legt zu diesem Zwecke senkrecht zu der Richtung der Wellennormale (Fortpflanzungsrichtung) eine zentrale Schnittellipse durch die Indikatrix. Die Richtungen der großen und kleinen Achse der Schnittellipse geben die gewünschten Schwingungs- (Auslöschungs-) Richtungen. Die lineare Größe dieser Halbachsen der Schnittellipse ist aber gleichzeitig auch die Größe der Brechungsquotienten für die in den gegebenen Richtungen schwingenden Wellen³⁾.

1) F. E. Neumann, Pogg. Ann. 38 (1834) 277 (vgl. Th. Liebisch, Physikalische Kristallographie, Leipzig 1891, S. 334).

2) L. Fletcher, The optical indicatrix, London 1892, z. T. übersetzt durch H. Ambronn und W. König, Leipzig 1893.

3) Die Beziehungen zu den beiden Brechungsquotienten für die zugehörigen Strahlenrichtungen sind viel komplizierter und kommen praktisch nicht in Frage,

Die Bestimmung der Schwingungsrichtungen ist auch für optisch zweiachsige Kristalle sehr leicht möglich. Es handelt sich um die bekannte Fresnelsche Konstruktion, die mit dem Wulffschen Netz bequem durchgeführt werden kann. Mit dieser Konstruktion sind aber gleichzeitig einige andere Größen gegeben, die zu der oben gestellten Aufgabe mit Vorteil verwendet werden können.

In der stereographischen Projektion Fig. 1 ist die Lage der Indikatrix durch die Richtungen (Pole) für die drei optischen Symmetrieachsen

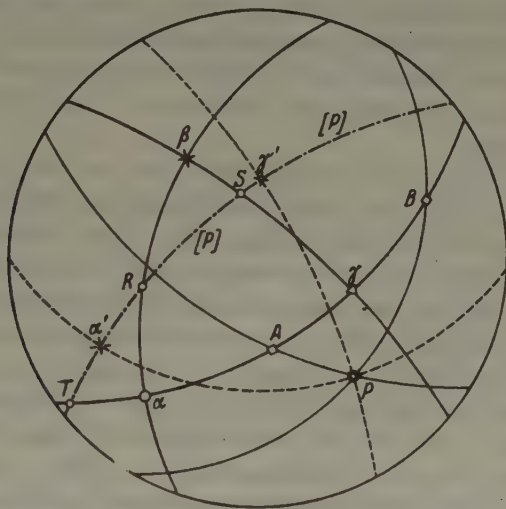


Fig. 1.

(Brechungsquotienten α , β und γ) bestimmt. Mit A und B sind die beiden primären optischen (Wellen-) Achsen eingezeichnet, P bedeutet die zu untersuchende Fortpflanzungsrichtung (Wellennormale). Der zu P als Pol gehörige Großkreis $[P]$ gibt die Ebene der Schnittellipse der Indikatrix, die die drei optischen Hauptebenen in den Punkten R , S und T durchschneidet.

Nach der Fresnelschen Konstruktion sind die Richtungen α' und γ' als Winkelhalbierende der beiden durch P und A , bzw. B gelegten Großkreise zu finden, also an der zyklographischen Projektion von P (Großkreis $[P]$) mit dem Wulffschen Netz leicht auf halbe Grade genau festzustellen. In gleicher Weise sind die Entfernungen der Punkte R , S , T von

da unsere ganzen optischen Untersuchungen auf Beobachtung von Wellenebenen, nicht von Strahlen aufgebaut sind.

α' und γ' aus der Projektion abzulesen und damit sind alle Grundlagen für die graphische Ermittlung der Brechungsquotienten in P aus den Abmessungen der Indikatrix gegeben.

Es handelt sich nämlich um die Konstruktion der in der Großkreisebene $[P]$ liegenden, charakteristischen Schnittellipse. Von dieser sind die Richtungen der Hauptachsen a und b durch die Punkte γ' und α' in der Projektion gegeben, außerdem sind noch 2 (3) andere Richtungen (R, S, T) festgelegt, deren zugehörige Vektorgößen sich aus den drei Hauptgrößen α, β, γ graphisch leicht konstruieren lassen. R liegt auf dem Großkreis $\alpha\beta$, S auf dem Großkreis $\beta\gamma$ und endlich T auf jenem durch α und γ . Für jeden der drei Punkte sind die Winkelabstände gegenüber einer der drei Hauptsymmetrieachsen (also z. B. $R\beta$ und $S\beta$ und $T\gamma$) aus der Projektion abzulesen.

Die ganze Aufgabe läuft also darauf hinaus, aus zwei nach ihrer Richtung gegen die Halbachsen a und b der Ellipse und nach ihrer Größe bekannten Ellipsenvektoren die Achsen a und b der Ellipse selbst zu bestimmen. Die Länge der beiden Vektoren ist aber dadurch gegeben, daß sie, gleichzeitig in einer der drei Hauptsymmetrieebenen der Indikatrix gelegen, gegen die Hauptsymmetrieachsen unter bestimmten Winkeln geneigt sind.

Wählen wir die beiden Richtungen R und S aus, so sind zunächst für diese die wahren Längen zu ermitteln. R liegt in der Ellipse mit den Halbachsen α und β , und zwar unter dem Winkel $R\beta$ gegen β geneigt. Diese drei Richtungen (R, α, β) trägt man am besten in Millimeterpapier ein und steckt in möglichst großem Maßstabe (mindestens mit Dezimeter als Einheit) in den beiden Achsenrichtungen die gegebenen Werte für α und β ab. Zur Bestimmung des in der Richtung R liegenden Vektors verwendet man am besten die Papierstreifenmethode¹⁾ zur Konstruktion von Ellipsen.

1) Gewöhnlich wird die Papierstreifenmethode als Differenzmethode verwendet, wobei man auf einem Streifen von einem Punkt nach der gleichen Seite die Strecken a und b aufträgt und die Endpunkte dieser Strecken auf den beiden Halbachsen der Ellipse gleiten läßt. Dann durchläuft der gemeinsame Anfangspunkt der Strecken die Ellipsenkurve. Für unsere Zwecke ist aber die Methode viel zu ungenau. Da benützt man mit Vorteil die andere Form, nämlich die Summenmethode. Dazu trägt man von einem Punkt des Papierstreifens die beiden Halbachsen a und b nach entgegengesetzten Richtungen auf und läßt die freien Enden dieser Strecken wieder auf den, entsprechend verlängerten Halbachsenrichtungen gleiten (den Endpunkt von a auf der b -Achse und umgekehrt). Der gemeinsame Anfangspunkt bewegt sich dann auf der Ellipsenkurve. Diese Form der Papierstreifenmethode erweist sich als hinreichend genau auch für exaktere Arbeiten. — So ergab z. B. die Berechnung eines unter $26 \cdot 3^\circ$ gegen die große Achse ($\gamma = 1,5386$) geneigten Vektors, wenn die kleine Achse mit $\alpha = 1,5283$ gegeben war, den Wert 1,5363. Die Konstruktion lieferte den Wert 1,537.

Man sucht jene Lage des Papierstreifens, wobei die drei darauf eingetragenen Punkte (Endpunkte und gemeinsamer Anfangspunkt von a und b) gleichzeitig auf die beiden (verlängerten) Achsen und die eingetragene Vektorrichtung zu liegen kommen. Damit ist in der Richtung R der Punkt gegeben, der der Ellipse angehört, und die Länge des Vektors bestimmt.

Auf diese Weise lassen sich mit hinreichender Genauigkeit die Strecken $r_1 = OR$ und $r_2 = OS$ (letztere aus der Ellipse mit den Halbachsen β und γ bestimmen¹⁾).

Nun werden in der Ebene $[P]$, in der die Richtungen der beiden Halbachsen α' und γ' bezeichnet wurden, die konstruierten Vektoren in

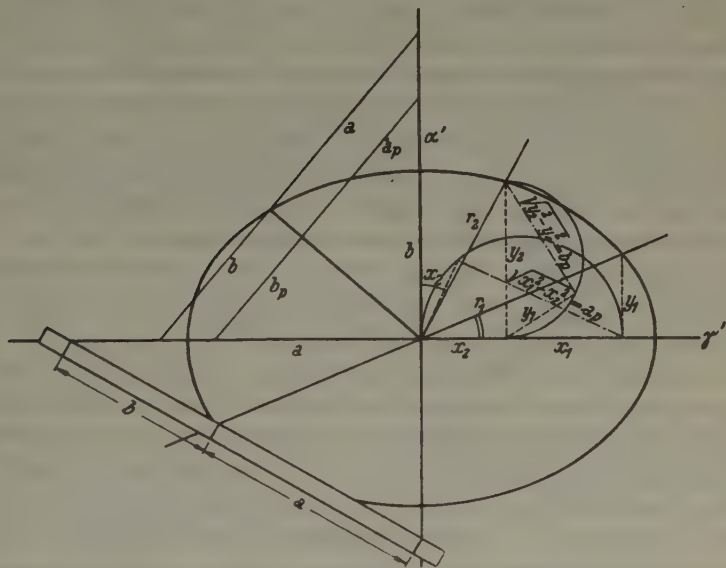


Fig. 2.

den Richtungen R und S (also unter den Winkeln $R\alpha'$ und $S\gamma'$) eingetragen. Für beide Punkte werden dann die rechtwinkligen Koordinaten (x und y parallel den Richtungen der Ellipsenachsen) gezogen. Aus der bekannten Beziehung $a:b = \sqrt{x_1^2 - x_2^2} : \sqrt{y_2^2 - y_1^2}$ gewinnt man zunächst das Verhältnis von a zu b in den Konstruktionswerten a_p und b_p ²⁾. Mittels der

1) Die Konstruktion muß, wenn ein Dezimeter als Einheit gilt, auf 0,1 mm ausgeführt werden, was auch bei sorgfältiger Arbeit möglich ist, besonders wenn man die Strecken mit Nadeln absteckt und nicht mit Stiften arbeitet.

2) Diese Werte für a_p und b_p sind sehr leicht zu ermitteln. Man schlägt dazu über x_1 , bzw. y_2 als Durchmesser Halbkreise und trägt auf diesen x_2 , bzw. y_1 auf. Die dadurch bestimmte, zweite Kathete entspricht den gesuchten Wurzelwerten.

schon angegebenen Papierstreifenmethode (Summenform!) bestimmt man auf den beiden Vektoren(-Richtungen) jene Punkte, die einer Ellipse mit a_p und b_p entsprächen. Durch Parallelverschiebung dieser Lage des Papierstreifens bis zu dem wirklichen Endpunkt des Vektors erhält man dann die proportionalen, gesuchten Längen der Ellipsenachsen, nämlich $a (= \gamma')$ und $b (= \alpha')$, Fig. 2.

Für den Albit von Grönland, dessen Brechungsquotienten und optische Orientierung von O. Großpietsch¹⁾ angegeben wurden, ergab die Berechnung für die beiden in der Flächennormale von 110 austretenden, normal zueinander polarisierten Wellen die Werte $\alpha' = 1,5319$ und $\gamma' = 1,5361$. Die beschriebene graphische Ableitung lieferte durch Vermittlung des einen Vektors (r_1) die Werte 1,531 und 1,535, auf Grund des zweiten Vektors (r_2) die Größen: 1,532 und 1,536, also im Mittel $\alpha' = 1,5315$ und $\gamma' = 1,5355$, das sind Abweichungen von 4 und 5 Einheiten der 4. Dezimale. Da auch sonst mikroskopische Bestimmungen der Brechungsquotienten (etwa mit Hilfe der Einbettungsmethode) in ihrer Genauigkeit kaum über die 3. Dezimale hinausgehen, kann dieses Ergebnis der graphischen Ermittlung als zufriedenstellend bezeichnet werden.

Sehr viel einfacher wird die Aufgabe, wenn es gilt, die Brechungsquotienten für eine beliebige Richtung eines einachsigen Kristalles aus der zugehörigen Indikatrix graphisch zu ermitteln.

Die senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Wellenfronten und damit parallel zu diesen selbst durch die Mitte der Indikatrix gelegte, charakteristische Ellipse enthält als große (bzw. kleine) Achse immer den Wert ω und nur die kleine (große) Achse (ε') ist von der Lage der Schnittelellipse abhängig und erst zu bestimmen. Da diese vom Äquatorkreis um den gleichen Winkel absteht, wie die Fortpflanzungsrichtung der beiden Wellenfronten von der optischen Achse (Wirtelachse), hat man nur die Länge des Vektors zu bestimmen, der in der erzeugenden Ellipse der Indikatrix (mit ω und ε) unter dem bekannten Winkel gegen die große Achse geneigt ist.

Eingegangen am 2. Juni 1942.

1) O. Großpietsch, Mineral. petrogr. Mitt. **27** (1908) 353—376.

Bücherbesprechungen.

I. Noddack, **Entwicklung und Aufbau der Chemischen Wissenschaft.** (Wissenschaftskunde in Einzeldarstellungen, Heft 1). Freiburg i. B., Verlag H. F. Schulz, 1942. 51 Seiten. Kart. 2.— RM.

Als 1. Heft der «Wissenschaftskunde in Einzeldarstellungen» ist im Verlag von H. F. Schulz in Freiburg i. B. von Frau Dr. Ida Noddack ein Büchlein: «Entwicklung und Aufbau der Chemischen Wissenschaft» erschienen. Es liegt dem Referenten durchaus ferne ein Buch chemischen Inhalts als Mineraloge zu besprechen. Allein einiges an dem genannten Werkchen zwingt gerade den Mineralogen zu einer Stellungnahme.

Die Herausgeber, Dr. W. Strauß und H. F. Schulz, geben in einem Vorwort die Absicht kund, in dieser Sammlung «dem Nichtfachmann Verständnis zu erwecken für das Gefüge der verschiedenen Wissenschaften» und «den Abiturienten zu beraten, seiner inneren Veranlagung nach die Entscheidung für sein künftiges Studium zu treffen». Es ist wichtig sich dieser Absicht zu erinnern, wenn man auf Seite 6 die Aufzählung der Naturwissenschaften liest: Physik und Chemie als exakte, Botanik, Zoologie, Geographie und Geologie als beschreibende, die Exaktheit aber immer mehr anstrebende und erreichende Wissenschaften. Der zu beratende Abiturient erfährt also nichts davon, daß es auch eine den exakten Wissenschaften sogar recht nahe stehende Mineralogie gibt! Man kann ja von ihm wirklich nicht verlangen, über das Bestehen eines mineralogischen Jahrbuches und Zentralblattes, einer Zeitschrift für Kristallographie, einer für angewandte Mineralogie und einer Reihe ausländischer mineralogischer Zeitschriften unterrichtet zu sein. Man kann nicht erwarten, daß er Namen wie Werner, Zirkel, Groth, Dana, Fedorow als die bedeutender Naturforscher und Mineralogen der Vergangenheit kennt, denen eine große Anzahl lebender, die Weltruf genießen, anzureihen wäre. Aber man könnte diese Kenntnis von einem Verlage erwarten, der sich anheischig macht, Abiturienten zu beraten. Man möchte in diesem Zusammenhang dem Verlag und der Verfasserin die Lektüre eines Aufsatzes von W. Kleber empfehlen, der mit «Probleme der modernen Mineralogie» betitelt und im Lehmannverlag in der Aprilnummer der Zeitschrift «Deutschlands Erneuerung» erschienen, auch für Berufsberatung sicherlich viel Interessantes enthält.

Nachdem nun in jenem Werkchen die Mineralogie als Wissenschaft nicht existiert, braucht man sich über einige andere Urteile nicht zu wundern. So werden auf Seite 35 „Zwei besonders interessante Grenzgebiete der anorganischen Chemie“ genannt: die noch junge Geochemie und die schon ältere Mineralchemie. Schon die Gleichstellung dieser beiden Disziplinen wirkt etwas befremdlich. Die Mineralchemie ist eigentlich niemals als ein selbständiger Wissenszweig aufgetreten, sondern ist die unumgänglich notwendige chemisch-analytische Voraussetzung der gesamten Mineralogie und als solche von ihr schlechterdings nicht abzutrennen, während die Geochemie aus der Mineralogie hervorgegangen, heute schon ziemlich selbständig geworden ist. Von ihr wird behauptet, sie habe «begreiflicherweise» viele Berührungspunkte mit der Geologie und Astronomie! Die ganz natürlichen und engsten Beziehungen zur Mineralogie sind hier «unbegreiflicherweise» vergessen worden.

Die ersten beiden deutschen Lehrstühle für Geochemie aber wurden mit je einem Mineralogen und nicht mit Geologen oder Astronomen besetzt.

Seite 43 bringt die «Kristallchemie» lediglich als ein Teilgebiet der Physikalischen Chemie. Wenn man schon die formal sehr angreifbare Definition der Kristallchemie als des Forschens «nach den Gesetzen des kristallinen (!) Aufbaues der Körper» gelten lassen will, warum wird dann wieder die Tatsache verschwiegen, daß die Kristallchemie sehr wesentlich von den Mineralogen entwickelt wurde und noch heute vorwiegend von Mineralogen ausgebaut wird? Auch in dieser Angelegenheit sei nochmals zur Richtigtstellung der Berufsberatung auf den Aufsatz von W. Kleber verwiesen.

Zur Klärung der für den Laien schwierigen Abgrenzung von Physik und Chemie wird als Beispiel auf Seite 7 die Untersuchung des Edelsteins Rubin durch einen Physiker und durch einen Chemiker skizziert. Dieses Beispiel ist aber sehr unvollständig behandelt. Es soll doch an ihm gezeigt werden, wie verschiedenartig die Fragestellung der einzelnen Wissenschaften am gleichen Objekt ist. Und wenn jener zu beratende Abiturient einigermaßen intelligent ist, fragt er vielleicht von selbst nach der Entstehung eines so auffälligen Naturproduktes wie eines Edelsteines, worauf ihm ein Mineraloge allerhand Interessantes erzählen könnte. Aber es scheint, man traut dem Mineralogen einen schlechten Einfluß auf die Jugend zu, weshalb man ihn und alles, was mit Mineralogie zusammenhängt, gefissentlich fernhält.

Es wäre zu wünschen, daß die künftigen Erscheinungen der Sammlung «Wissenschaftskunde» objektiver zu Werke gehen möchten, als es von Frau I. Noddack geschehen ist, und nicht gleich ganze Wissenschaften unterschlagen, die seit Jahrhunderten ihre Existenzberechtigung nachgewiesen haben.

H. Steinmetz.

W. Seith und K. Ruthardt, **Chemische Spektralanalyse**. Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Spektralanalysen im chemischen Laboratorium. 2. verbesserte Auflage. Aus der Sammlung: Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis. Herausgegeben von E. Zintl †. Band 1. Berlin. Springer 1941, 122 Seiten mit 68 Abbildungen im Text und einer Tafel. Brosch. RM. 7,50.

Dem vorliegenden Büchlein hat W. Gerlach eine Einführung mitgegeben, in der es am Schluß heißt: „Die seit einigen Jahren zunehmende Verwendung in der Technik nutzt noch lange nicht alle Vorteile aus, welche dies Verfahren (chemische Spektralanalyse) zu bringen imstande ist.“ Der Ref. kann sich dieser Behauptung nur voll anschließen. Die chemische Spektralanalyse ist zwar nicht eine Analysenmethode, die mit einem Schema alle ihr gestellten Aufgaben zu lösen vermag, aber sie ist so elastisch und vielseitig, daß ein geübter Spektroskopiker immer Mittel und Wege finden wird, die geforderten Analysen durchzuführen. Für den Chemiker, der bereit ist, sich dieses wichtigen Hilfsmittels zu bedienen, bietet das Buch von Seith und Ruthardt eine ausgezeichnete Hilfe. 24 verschiedene Aufgaben führen in das Methodische ein. Sehr schöne Reproduktionen von Spektren geben dem Anfänger die Möglichkeit, seine eigenen Resultate damit zu überprüfen; die dadurch erreichte Selbstkontrolle wird ihm Sicherheit und Erfahrung geben. Er lernt die auf dem Markt vorhandenen und schon erprobten Spektral- und sonstigen Hilfsapparate kennen. Den Autoren möchte man auch im Interesse der Sache bald weitere und erweiterte Auflagen wünschen.

H. Schüler.

Strukturbericht:

30. Titelsammlung.

(1. Januar bis 30. Juni 1942.)

Bearbeitet von G. Menzer, Berlin-Dahlem.

I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

L. W. Altschuler und W. A. Zukerman, Eine einfache Methode zur Herstellung von Röntgen-Mikrophotographien von Schliffflächen mittels einer Camera obscura. Betriebslab. (USSR) 7 (1938) 1278—1283, 8 Fig., russ. — Röntgenmikroskopie.

P. A. Anderson, A new technique for preparing monocrystalline metal surfaces for work function study. The work function of Ag (100). Physic. Rev. [2] 59 (1941) 1034—1041, 1 Fig.

A. E. van Arkel, Atome, Moleküle, Krystalle. Chem. Weekbl. 38 (1941) 450—451 [zit. nach CZ. 113 (1942) I 2236].

A. H. W. Aten jun., Note on the chemical behaviour of free ions in crystal lattices. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 61 (1942) 467—468.

D. Balarew, Die neueste Theorie des Kristallwachstums. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. [A] 1941 228—233.

D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme. III. Kolloid-Beihefte 53 (1941) 377—384, 2 Fig.

D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. V. Kolloid-Z. 97 (1941) 300—304, 2 Fig.; VII. Kolloid-Z. 99 (1942) 73—77, 5 Fig.; VIII. Schmel-

zen und Kristallisieren vom Standpunkt der Theorie der Verwachsungskonglomerate bei den Realkristallsystemen. Kolloid-Z. 99 (1942) 157—159.

R. M. Barrer, Migration in crystal lattices. Trans. Faraday Soc. 37 (1941) 590—599, 7 Fig.

J. Barriol, Classification des fréquences de diffusion Raman d'après le système cristallin. C. R. Acad. Sci. Paris 213 (1941) 734—736.

J. A. Bearden, The evaluation of the Avogadro number N and the charge on the electron e , by x-rays. J. appl. Physics 12 (1941) 395—403, 5 Fig.

J. Bénard, Einfluß der Ionenpolarisation auf die kristalline Struktur der Verbindungen. Rev. sci. 79 (1941) 147—156 [zit. nach CZ. 113 (1942) I 720].

□ S. Bhagavantam, Scattering of light and the Raman effect. Andhra University, Waltair, India. X, 333 S., 41 Fig., 2 Tafeln [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 216—217].

M. Born, Diffuse reflexion of X-rays. Nature [London] 147 (1941) 674.

I. B. Borovsky, Rentgen-spectral analysis of elements. Betriebslab. (USSR) 7 (1938) 184—189, 6 Fig., russ.

J. Bouman, A general theory of lattice-distortions. Physica 9 (1942) 29—49.

W. H. Bragg, Diffuse spots in X-ray photographs. *Nature* [London] **148** (1941) 780, 1 Fig.

E. Brandenberger, Röntgenographische Untersuchungen in der Chemie. *Techn.-Ind. schweiz. Chemiker-Ztg.* **24** (1941) 177—187 [zit. nach CZ. **118** (1942) I 844].

H. Brandenberger, Über eine neue Elastizitätstheorie der Deformationsvorgänge und Spannungen fester Körper. *Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn.* **7** (1941) 223—235 [zit. nach CZ. **118** (1942) I 1723].

A. Ch. Breger, Realkristalle. *Fortschr. Chem. (USSR)* **9** (1940) 165—178, russ. [zit. nach CZ. **111** (1940) II 2128].

R. Brill, Röntgenstrahlen als Hilfsmittel der Forschung in Wissenschaft und Industrie. *Chem.* **55** (1942) 69—76, 19 Fig.

Y. Cauchois, Spectre *L* et niveaux caractéristiques du bismuth. *C. R. Acad. Sci. Paris* **212** (1941) 1136—1138.

Y. Cauchois, Un nouveau type d'émission dans le groupe *L* α des éléments lourds. *C. R. Acad. Sci. Paris* **213** (1941) 121—124, 1 Fig.

J. M. Cork, The production of characteristic X-rays by deuteron bombardment. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 957—959, 3 Fig.

D. Coster and A. Bril, The inner Auger effect and its influence on the intensities and widths of X-ray spectral lines. *Physica* **9** (1942) 84—96, 6 Fig.

W. P. Davey, X-ray diffraction applied to chemical analysis. *J. appl. Physics* **10** (1939) 820—830.

Deutschbein, Einfluß des Kristallgitters auf die optische Übergangswahrscheinlichkeit. *Chem.* **55** (1942) 191 (Vortragsreferat).

C. De Donatis e T. Derenzini, Riflessione di raggi Röntgen su specchi d'oro. *Nuovo Cimento* [N. S.] **18** (1941) 447—457, 3 Fig., 1 Tafel.

K. Endell und J. Hellbrügge, Über den Einfluß des Ionenradius und der Wertigkeit der Kationen auf die elektrische Leitfähigkeit von Silikatschmelzen. *Naturwiss.* **30** (1942) 421—422, 2 Fig.

A. Eucken, Zur Kenntnis des Schmelzprozesses. *Chem.* **55** (1942) 163—172, 13 Fig.

H. S. Frank, Local dielectric constant and solute activity. A hydration-association model for strong electrolytes. *J. Amer. chem. Soc.* **63** (1941) 1789—1799, 4 Fig.

J. Frenkel, A general theory of heterophase fluctuations and pre-transition phenomena. *J. Physics USSR* **1** (1939) 315—324.

J. Frenkel and T. Kontorova, On the theory of plastic deformation and twinning. *J. Physics USSR* **1** (1939) 137—149, 5 Fig.

J. N. Frers, Über ein natürliches periodisches System der Verbindungen. 3. Mitteilung. *Z. anorg. allg. Chem.* **249** (1942) 281—292.

R. Fricke, Über Besonderheiten aktiver fester Stoffe, vor allem im Hinblick auf Leuchtphosphore. *Chem.* **55** (1942) 193 (Vortragsreferat). — Gitterstörungen.

D. B. Gogoberidse, Krystaldefekte. *Fortschr. physik. Wiss. (USSR)* **23** (1940) 442—451 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 10].

C. J. Gorter and L. J. F. Broer, Negative result of an attempt to observe nuclear magnetic resonance in solids. *Physica* **9** (1942) 591—596, 1 Fig.

L. Groven, Étude des rayons X émis par les gaz raréfiés excités par une décharge électrique. *Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg.* [5] **25** (1939) 329—333.

M. A. Guinier, La diffusion des rayons X par les ondes thermiques dans les cristaux. *J. Physique Radium* [8] **2** (1941) 5 S (Soc. Franç. Physique).

O. Halpern, M. Hamermesh and M. H. Johnson, The passage of neutrons through crystals and polycrystals. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 981—996, 5 Fig. — Theoretische Abhandlung.

O. Halpern and T. Holstein, On the passage of neutrons through ferromagnets. *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 960—981. — Theoretische Abhandlung.

J. A. Hedvall, Baufehler bei festen Stoffen und ihre Einwirkung auf die Reaktionsweise und die Umsetzungs-menge. *Tekn. Tidskr.* **71** (1941) Nr. 41 Kemi 77—81, Nr. 45 Kemi 85—89 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 2232].

J. A. Hedvall, Fehlbauzustände und Reaktionswege in festen Stoffen. *Forsch. Fortschr.* **17** (1941) 322—325 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 2623].

J. Hrubíšek, Filtrationsgeometrie der Kugelsysteme. *Kolloid-Beihefte* **53** (1941) 385—452, 33 Fig.

H. Hulubei et Y. Cauchois, Les spectres d'absorption K du gallium, du germanium, de l'arsenic et du sélénium; influence de l'état chimique. *C. R. Acad. Sci. Paris* **211** (1940) 316—319.

F. Hund, Elektronenzustände in festen Körpern, einschließlich optischer Übergänge. *Chem.* **55** (1942) 191 (Vortragsreferat).

H. A. Jahn, Diffuse reflexion of X-rays. *Nature* [London] **147** (1941) 511, 1 Fig.

A. Kastler et A. Rousset, Diffusion moléculaire de la lumière dans les cristaux; structure fine et interprétation des raies Raman de faible fréquence du naphthalène cristallisé. *C. R. Acad. Sci. Paris* **212** (1941) 645—648.

A. Kastler et A. Rousset, L'effet Raman et le pivotement des molécules dans les cristaux. Théorie générale et vérification expérimentale dans le cas du naphthalène. *J. Physique Radium* [8] **2** (1941) 49—57, 4 Fig.

E. W. Kellermann, Theory of the vibrations of the sodium chloride lattice.

Phil. Trans. Roy. Soc. London [A] **238** (1940) 513—548, 10 Fig.

J. G. Kirkwood and E. Monroe, Statistical mechanics of fusion. *J. chem. Physics* **9** (1941) 514—526.

□ W. Kleber, Angewandte Gitterphysik. Behandlung der Eigenschaften kristallisierter Körper vom Standpunkte der Gittertheorie. (Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften). Berlin, de Gruyter 1941. VIII, 175 S., 54 Fig.

A. E. Klijnhout, Die Kosselsche Theorie im historischen Zusammenhang. *Chem. Weekbl.* **38** (1941) 664—667 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 1713].

A. Kochendörfer, Plastizität von Ein- und Vielkristallen. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] **22** (1941) 43—45 (Vortragsreferat).

M. Kohler, Bemerkungen zum Vorzeichen der transversalen thermomagnetischen Effekte im Falle des freien Elektronengases. Der transversale Thomsoneffekt in anisotropen Metallen und die analogen Erscheinungen im Magnetfeld. *Ann. Physik* [5] **41** (1942) 54—60.

H. W. Kohlschütter, Die Entwicklung der wissenschaftlichen Arbeiten Eduard Zintl in Freiburg und Darmstadt. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* [A] **75** (1942) 45—67.

C. Kurylenko, Quelques remarques sur les courbes d'enregistrement microphotométrique des spectres d'absorption K des rayons X. *J. Physique Radium* [8] **1** (1940) 341—345, 9 Fig.

H. Küstner, Über die Raumverteilung der Trägerwolken bei der Luftionisation durch Röntgenstrahlen und über die Reichweite von Kathodenstrahlen. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] **20** (1939) 38—39 (Vortragsreferat).

K. W. de Langen, Intensiteiten van Röntgenlijnen. *Nederl. Tijdschr. Natuurk.* **9** (1942) 169—181, 6 Fig.

S. Laubert, Die Massenschwächungs-, Photoabsorptions- und Streukoeffizienten monochromatischer Röntgenstrahlen von Ni (28), Cu (29), Ag (47), Cd (48), Sn (50), Ta (73), W (74), Ir (77), Pt (78), Au (79) und Pb (82). *Ann. Physik* [5] 40 (1941) 553—578, 4 Fig.

K. Lonsdale and H. Smith, X-ray diffuse reflexions from sodium and lithium in relation to elastic anisotropy. *Nature* [London] 148 (1941) 628—629, 1 Fig.

I. Manescu, Spectres *L* d'émission et d'absorption et niveaux caractéristiques du tantale (73). *C. R. Acad. Sci. Paris* 213 (1941) 1007—1010.

F. Möglich und R. Rompe, Eine neue Form der Energieleitung in der kondensierten Phase. *Chem.* 55 (1942) 193 (Vortragsreferat). — Theorie der Erzeugung von Röntgenstrahlen in festen Körpern.

E. Moritz, Intensitätsmessungen an Gitterquelleninterferenzen. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 20 (1939) 66—67 (Vortragsreferat).

A. Neuhaus, Das anomale Mischsystem K_2SO_4 -Ponceaurot. (Anomale Mischkristalle V). *Z. Kristallogr.* 104 (1942) 197—224, 12 Fig.

□ P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, Teil I. 3. Aufl. Berlin-Zehlendorf, Gebr. Bornträger 1941. XII, 688 S., 516 Fig.

Th. H. Osgood, *Physics in 1940*. *J. appl. Physics* 12 (1941) 84—99, 9 Fig. — Diffuse Beugung von Röntgenstrahlen.

A. L. Patterson, Crystal lattice models based on the close packing of spheres. *Rev. sci. Instrum.* 12 (1941) 206—211, 6 Fig.

K. S. Pitzer and J. H. Hildebrand, Color and bond character. *J. Amer. chem. Soc.* 63 (1941) 2472—2475.

C. V. Raman, P. Nilakantan and P. R. Pisharoty, Quantum theory of X-ray reflexion. *Nature* [London] 147 (1941) 805.

G. V. Raynor, Relationships between lattice types and Brillouin zones. *Phil. Mag.* [7] 81 (1941) 131—138, 8 Fig.

G. V. Raynor, The Brillouin zones for the gallium structure. *Phil. Mag.* [7] 81 (1941) 139—143, 2 Fig.

A. Rousset, Diffusion moléculaire de la lumière dans les cristaux; calcul de l'intensité et la polarisation des fréquences de pivotement des molécules. *C. R. Acad. Sci. Paris* 212 (1941) 354—356.

G. Ruthemann, Elektronenbremsung an Röntgenniveaus. *Naturwiss.* 30 (1942) 145, 2 Fig.

H. Schlechtweg, Magnetische Eigenschaften und Gitterstörungen. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 20 (1939) 76—77 (Vortragsreferat).

O. Schmidt, Die Wechselwirkung locker gebundener Valenzelektronen und die Spaltungs- (Doppelbindungs-) Regel. *Physik. Z.* 43 (1942) 73—91, 5 Fig.

W. Schottky, Störstellenfragen. *Chem.* 55 (1942) 191 (Vortragsreferat).

H. Seemann, Die Quartiken auf den Regelflächen der Raumgitterinterferenzen. Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn Wilhelm Maier, in *Ann. d. Phys.* Bd. 40, S. 85—120. 1941. *Ann. Physik* [5] 41 (1942) 313—318.

F. Seitz and T. A. Read, Theory of the plastic properties of solids. I. *J. appl. Physics* 12 (1941) 100—118, 18 Fig.

H. W. B. Skinner, The soft X-ray spectroscopy of solids. I. *K*- and *L*-emission spectra from elements of the first two groups. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* [A] 239 (1940) 95—134, 14 Fig.

I. N. Stranski, Über das Verhalten nichtpolarer Kristalle dicht unterhalb des Schmelzpunktes und beim Schmelzpunkt selbst. *Z. Physik* 119 (1942) 22—34, 6 Fig.

I. N. Stranski, Über den Schmelzvorgang bei nichtpolaren Kristallen. *Chem.* 55 (1942) 175 (Vortragsreferat).

□ H. Strunz, Mineralogische Tabellen. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler 1941. XII, 287 S., 73 Fig.

J. Surugue et Tsien-San-Tsiang, Sur le rayonnement γ du radiothorium. C. R. Acad. Sci. Paris 218 (1941) 172—174. — Spektrographische Untersuchung.

S. Thordarson, Über die azimutale Intensitätsverteilung der Röntgenbremsstrahlung in dem Spannungsbereich 60—170 kV. Ann. Physik [5] 85 (1939) 135—146, 8 Fig.

H. Tietze, Systeme von Partitionen und Gitterpunktfiguren. V—IX. Sitzungsber. Bayr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Abt. 1941 1—38, 39—56, 165—170, 171—186, 187—192, 30 Fig. — Mathematische Abhandlung.

R. Tomaschek, Experimentelles zur Frage des Innenbaus der Kristalle. Chem. 55 (1942) 193 (Vortragsreferat). — Debye-Scherrer-Aufnahmen an fluoreszierenden Kristallen mit seltenen Erden.

M. Valadares, Beitrag zur Kenntnis der γ - und weichen Röntgenspektren der Spaltungsprodukte der Radiumemanation. Ist. Sanità pubbl., Rend. 8 (1940) 953—963; Atti R. Accad. Italia, Rend. Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [7] 2 (1941) 351—360 [zit. nach CZ. 118 (1942) I 1595, 1973].

G. Voth, Die Intensitätsverhältnisse der K-Serienlinien bei den Schwermetallen *Re* (75) bis *Pb* (82). Ann. Physik [5] 41 (1942) 375—408, 7 Fig.

J. Weigle, Diffusion des rayons X par les ondes thermiques des cristaux (diamant). Helv. physica Acta 14 (1941) 595—605, 8 Fig.

□ C. Weygand, Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler 1941 192 S., 20 Fig.

F. Wolf, Elektrostatistische Aufladung als Problem der Metallelektronik. Ann. Physik [5] 41 (1942) 103—116, 2 Fig.; Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 22 (1941) 45 (Vortragsreferat).

G. Ziessler, Messung der Extinktionskoeffizienten bei der Röntgenreflexion. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 20 (1939) 69—70 (Vortragsreferat).

□ C. Zwikker, Technische Physik der Werkstoffe. Berlin, Julius Springer 1942. VII, 230 S., 300 Fig.

D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. VI. Anwendung der Gibbs-Thomson'schen Gleichung auf Kristalle. Kolloid-Z. 98 (1942) 43—45, 2 Fig.

R. Bechmann, Längsschwingungen quadratischer Quarzplatten. Z. Physik 118 (1942) 515—538, 10 Fig.

L. J. F. Broer, On the high frequency rest-susceptibility of chromium-alum. Physica 9 (1942) 547—555, 2 Fig.

H.-D. Erling und E. Grüneisen, Weitere Untersuchungen an Berylliumkristallen im transversalen und longitudinalen Magnetfeld. Ann. Physik [5] 41 (1942) 89—99, 10 Fig.

F. J. Garrick, The solubility relationships of salts. Phil. Mag. [7] 82 (1941) 353—364, 2 Fig.

A. N. Gerritsen, W. J. de Haas and P. van der Star, Measurements on the Hall phenomenon in pure bismuth single-crystals at low temperatures. II. Physica 9 (1942) 241—247, 6 Fig.

J. v. d. Handel and J. C. Hupse, The magnetic susceptibilities of a single crystal of neodymiummethylsulfate. Physica 9 (1942) 225—233, 3 Fig.

H. Hintenberger, Über die elektrischen Eigenschaften des Bleisulfids. Z. Physik 119 (1942) 1—21, 13 Fig.

W. Hofmann und Tsi-Bin Ley, Dauerstandversuche an Blei-Einkristal-

len. Z. Metallk. **34** (1942) 107—108, 5 Fig.

N. Karabascheff, Zur Einwanderung von Elektronen in Alkalihalogenidkristalle. Z. Physik **118** (1942) 718—726, 5 Fig.

A. Kofler und M. Brandstätter, Polymorphie und Mischbarkeit in der isomorphen Gruppe: Dibenzyl, Stilben, Tolan und Azobenzol. Z. physik. Chem. [A] **190** (1942) 341—360, 21 Fig.

O. Krenzien, Der Elementarvorgang bei der Sekundärelektronenemission polarer Kristalle. Wiss. Veröffentl. Siemens-Werken **20** (1942) 311—328, 20 Fig.

E. Krüger, Fremstilling af store Eenkrystaller af Alkalihalogeniderne og deres Anvendelse til optiske Undersøgelser. Fysisk Tidsskr. **40** (1942) 17—46, 21 Fig.

K. Neumann und A. Miess, Zur Theorie der Keimbildung in Lösungen. Ann. Physik [5] **41** (1942) 319—323, 1 Fig.

O. Rüdiger und H. Schlechtweg, Die Magnetostraktion und die Magnetisierung des Eisens in hohen Magnetfeldern unter Berücksichtigung der wahren Magnetisierung. III. Ann. Physik [5] **41** (1942) 151—166, 2 Fig. — Berechnungen für Einkristalle.

I. N. Stranski, Zur Deutung der Ätzfiguren an Al-Kristallflächen. Chem. **55** (1942) 175 (Vortragsreferat).

2. Quasikristalline Substanzen.

R. Glocker und H. Hendus, Die Atomanordnung in amorphen festen Stoffen. Z. Elektrochem. **48** (1942) 327—331, 9 Fig.

B. E. Warren, Röntgenographische Untersuchung der Struktur des Glases. Chem. Reviews **26** (1940) 237—255 [zit. nach CZ. **111** (1940) II 2272]; Fortschr. Chem. (USSR) **9** (1940) 1212—1213, 2 Fig., russ. (Vortragsreferat).

3. Flüssigkeiten.

P. Caldirola, Influsso delle forze intermolecolari sullo spettro Raman dei liquidi. Nuovo Cimento [N. S.] **18** (1941) 280—288.

E. Darmon, Qu'est-ce qu'un ion électrolytique? J. Physique Radium [8] **2** (1941) 2—11, 7 Fig.

A. Dietzel, Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten. Z. Elektrochem. **48** (1942) 9—23, 5 Fig.

D. D. Eley and D. C. Pepper, The heats of solution of monatomic ions in methyl alcohol. Trans. Faraday Soc. **37** (1941) 581—587, 3 Fig.

R. Fürth, On the theory of holes in liquids. Proc. phys. Soc. [London] **52** (1940) 768—769.

H. Kiessig, Röntgenuntersuchung großer Netzebenenabstände und Untersuchung strömender Lösungen. Kolloid-Z. **98** (1942) 213—221, 15 Fig.

A. Latin, Structure of liquid metals. Nature [London] **148** (1941) 616—618.

J. E. Lennard-Jones, The liquid state. Proc. phys. Soc. [London] **52** (1940) 729—747, 5 Fig.

G. Pry et I. Prigogine, L'ordre dans les liquides. 1. Communication: Fonctions de distribution moléculaire d'un modèle à 1 dimension. Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg. [5] **26** (1941) 412—423, 3 Fig.; 2. Communication: Déduction de la fonction de distribution moléculaire dans un modèle plan. Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg. [5] **27** (1941) 107—122, 4 Fig.; 3. Communication: Discussion de la solution du problème plan et théorie générale du problème spatial. Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg. [5] **27** (1941) 229—240, 12 Fig.

O. Steiner, Über Interferenzen an achsial orientierten mehratomigen Gasmolekülen. Naturwiss. **30** (1942) 121—122.

B. Težak, Zur Kenntnis der Fällungsvorgänge. II. Der Zusammenhang zwischen Fällungserscheinungen und Feinstruktur der elektrokinetischen Doppelschicht bei *AgCl*-Oberflächen in wässrigen *NaCl*-Lösungen. Z. physik. Chem. [A] 190 (1942) 257—271, 10 Fig.

E. J. W. Verwey, The interaction of ion and solvent in aqueous solutions of electrolytes. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 61 (1942) 127—142, 3 Fig.

K. L. Wolf und R. Grafe, Oberflächenspannung, Koordinationszahl und Eötvösregel. Kolloid-Z. 98 (1942) 257—262, 2 Fig.

4. Apparate und Methodik.

Ja. Abramson, A. Bibergalj und R. Bragilewskaja, Röntgen-Strukturuntersuchung der Güte der thermischen Behandlung von Stahlfedern. Betriebslab. (USSR) 9 (1940) 1280—1283, 7 Fig., russ.

L. W. Altschuler, Universalapparat zur Röntgen-Schnellanalyse. Betriebslab. (USSR) 9 (1940) 872—876, 5 Fig., russ.

W. I. Archarow, Über ein neues Schnellverfahren der Röntgen-Strukturanalyse. Betriebslab. (USSR) 7 (1938) 440—443, 5 Fig., russ.

V. J. Arkharov und G. V. Kurdjumov, On the rational exactness rate of the X-ray structure analysis in the works laboratories. Betriebslab. (USSR) 6 (1937) 717—721, russ.

Ch. S. Barrett, Determination of constitution diagrams with x-rays. J. appl. Physics 12 (1941) 385—394, 14 Fig.

N. I. Brykuschin, Eine Presse zur Herstellung zylindrischer Proben aus pulverförmigem Material für Röntgen-Strukturuntersuchungen. Betriebslab. (USSR) 8 (1939) 737—738, 3 Fig., russ.

C. W. Bunn, Some applications of X-ray diffraction methods in industrial chemistry. J. sci. Instrum. 18 (Mai 1941)

70—73 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 386].

L. A. Carapella, A graphical method for selecting suitable radiations for the precision determination of noncubic lattice constants and for indexing back-reflection lines in powder x-ray photographs. J. appl. Physics 11 (1940) 800—805, 3 Fig.

J. A. Darbyshire, Some examples of industrial testing of materials by X-ray diffraction. J. sci. Instrum. 18 (Mai 1941) 99 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 386].

J. Du Mond and J. P. Youtz, An x-ray method of determining rates of diffusion in the solid state. J. appl. Physics 11 (1940) 357—365, 4 Fig.

G. W. Geller, Eine röntgenographische Methode zur Erforschung des Metallkorns mittels der Defokussierung. Betriebslab. (USSR) 8 (1939) 1194—1196, 3 Fig., russ.

S. I. German, L. S. Palatnik und M. Ja. Fuks, Eine Kammer zur Bestimmung innerer Spannungen. Betriebslab. (USSR) 8 (1939) 1191—1193, 4 Fig., russ.

D. B. Gogoberidse, Methoden zur Verkürzung der Expositionszeit von Laueaufnahmen. Betriebslab. (USSR) 7 (1938) 1416—1417, 2 Fig., russ.

V. Hicks, X-ray physics and x-ray tubes. J. appl. Physics 12 (1941) 364—374, 9 Fig.

R. Hosemann, Neues röntgenographisches Verfahren zur Bestimmung des submikroskopischen Feinbaues eines Stoffes. Z. Physik 114 (1939) 133—169, 30 Fig. — Faserdiagramme.

M. E. Jefferson and S. B. Hendricks, A motor driven ionization spectrometer. Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 199—203, 6 Fig.

A. Ievniš (unter Mitarbeit von K. Karlsons), Der Einfluß des Kameradurchmessers und der Blendenform auf die Größe der Gitterkonstante, be-

stimmt nach der asymmetrischen Methode. *Z. Physik* 112 (1939) 350—361, 4 Fig.

Ä. Kaminskij und G. Kurdjumow, Röntgenographische Methode zur Kontrolle der thermischen Stahlbearbeitung. *Betriebslab. (USSR)* 7 (1938) 1150—1155, 10 Fig., russ. — Röntgenkammer für Serienaufnahmen (Pulvermethode).

G. Kemnitz, Röntgenographische Bestimmung der Schubspannungen. *Z. techn. Physik* 23 (1942) 77—81, 3 Fig.

A. Komar und M. Motschalow, Ein Vakuum-Fernregler für Ionen-Röntgenröhren. *Betriebslab. (USSR)* 7 (1938) 881—882, 1 Fig., russ.

A. A. Kotschekow, Manganfilter für $FeK\beta$ -Strahlung. *Betriebslab. (USSR)* 8 (1939) 762, russ.

W. I. Kudrjawzew, Die Hadding-Röhre und ihre Vervollkommnung. *Betriebslab. (USSR)* 7 (1938) 1063—1064, 2 Fig., russ.

H. Neuert, Zählrohre in der Röntgenmeßtechnik. *Arch. techn. Messen* V 61 — 2 (Jan. 1942) 4 S., 8 Fig.

F. Platé, Verwendung von Diaphragmen bei der röntgenographischen Untersuchung von Aluminium. *Alluminio* 9 (1940) 203—206 [zit. nach CZ. 118 (1942) I 969—970].

L. T. Poekman and D. L. Webster, New technique for making thin targets. *Rev. sci. Instrum.* 12 (1941) 389—392, 2 Fig.

W. N. Protopopow, Eine neue Methode zur Konstruktion der Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen. *Betriebslab. (USSR)* 9 (1940) 1283—1287, 3 Fig., russ.

L. L. van Reijen, Diffraction effects in Fourier syntheses and their elimination in X-ray structure investigations. *Physica* 9 (1942) 461—480, 8 Fig.

L. N. Ridenour and G. P. Harnwell, Vacuum packing for valves. *Rev. sci. Instrum.* 12 (1941) 157.

I. D. Sedlezkij, Abänderung der Standardkammern nach Debye für die mineralogische Röntgenuntersuchung von Boden- und Lehmkolloiden. *Betriebslab. (USSR)* 9 (1940) 1344—1345, 1 Fig., russ.

H. Seemann, Reziproke Abbildung des Kristallgewebes mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 20 (1939) 149—150 (Vortragsreferat).

Ch. M. Slack and L. F. Ehrke, Field emission x-ray tube. *J. appl. Physics* 12 (1941) 165—168, 5 Fig.

W. W. Sofjina und W. I. Korowin, Universalverfahren zur Herstellung von Präparaten für Debye-Aufnahmen. *Betriebslab. (USSR)* 9 (1940) 920, russ.

F. I. Solowjew, Eine zerlegbare Röntgenröhre nach Hägg — DFTI. *Betriebslab. (USSR)* 8 (1939) 1121—1124, 3 Fig., russ.

E. J. Sovz, The determination of crystal lattice parameters by the one side roentgenogram (the microsection method). *Betriebslab. (USSR)* 6 (1937) 332—334, russ.

H. Stintzing und H. Hesse, Das Problem der stromstarken Röntgenröhren und seine Lösung mittels einer mehrdimensional gedrehten Kugelanode.

I. Konstruktion einer Kugel-Dreh-Anoden-Röhre (von H. Hesse). *Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn.* 20 (1941) 45—53, 4 Fig.; H. Stintzing, II. Belastungsgrößen einer 25-cm-Kugel-Anode aus Kupfer (von H. Stintzing und H. Meub). *Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn.* 20 (1941) 469—474, 1 Fig.

M. Straumanis, Die Konstruktion des räumlichen reziproken Gitters aus Debye-Scherrer-Aufnahmen. *Z. Kristallogr.* 104 (1942) 167—177, 4 Fig.

M. Straumanis und J. Sauka, Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten

rhombischer Kristalle am Beispiel des Bleichlorids. *Z. physik. Chem. [B]* **51** (1942) 219—228, 1 Fig.

D. A. Sweschnikow, Zur Frage nach der Verwendung von Metallfolien als Filter- und Verstärkerschirme. *Betriebslab. (USSR)* **8** (1939) 1124—1127, 2 Fig., russ.

M. M. Umanskij, Schnellverfahren bei Röntgenaufnahmen. *Betriebslab. (USSR)* **9** (1940) 869—872, russ.

B. E. Warren, X-ray diffraction methods. *J. appl. Physics* **12** (1941) 375—383, 16 Fig.

A. J. C. Wilson and H. Lipson, Calibration of Debye-Scherrer x-ray powder cameras. *Proc. phys. Soc. [London]* **53** (1941) 245—250 [zit. nach *Rev. sci. Instrum.* **12** (1941) 426].

G. S. Ždanow, Nomogramm zur Auswahl der Anode für Präzisionsmessungen von Kristallgitter-Perioden. *Betriebslab. (USSR)* **8** (1939) 999—1001, 1 Fig., russ.

G. S. Ždanow, Röntgenographische Methoden der Bestimmung von Größe und Form submikroskopischer Kristalle. *Betriebslab. (USSR)* **9** (1940) 566—571 732—740, 18 Fig., russ.

M. P. Želdak, Apparatur zur röntgenographischen Bestimmung der Hauptspannungen. *Betriebslab. (USSR)* **9** (1940) 755—757, 5 Fig., russ.

W. A. Zukerman, Apparatur für schnelle Röntgen-Strukturuntersuchungen bei hohen Temperaturen. *Betriebslab. (USSR)* **9** (1940) 1115—1119, 2 Fig., russ.

5. Beugung von Materiestrahlen an Kristallen.

M. von Ardenne, Weitere Entwicklungsarbeiten am Universal-Elektronenmikroskop. *Physik. Z.* **43** (1942) 11—15, 11 Fig.

K. Artmann, Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen. Teil I. Anschau-

liche Betrachtungen. *Z. Physik* **118** (1942) 624—658, 13 Fig.; Teil II. Berechnung der Dellengestalt bei diskontinuierlichem Potentialverlauf. *Z. Physik* **118** (1942) 659—676, 5 Fig.; Teil III. Übergang zu kontinuierlichem Potentialverlauf. *Z. Physik* **119** (1942) 49—66, 8 Fig.

K. Asakura, Zweiter Bericht über die Untersuchung des Verschleißmechanismus von Metallen, herausgegeben von der Japanischen Gesellschaft zur Förderung wissenschaftlicher Untersuchungen. *Trans. Soc. mechan. Engr. Japan* **6** (1940) Nr. 25 S 1 [zit. nach *CZ.* **113** (1942) I 1225].

J. H. Bartlett and R. E. Watson, The elastic scattering of fast electrons by heavy elements. *Physic. Rev. [2]* **56** (1939) 612—613.

J. F. H. Custers, Diffraction of electrons by selenium. *Physica* **9** (1942) 385—395, 5 Fig.

M. L. Fuller and C. W. Siller, Electron diffraction observations of surface reaction of hydrogen selenide on zinc oxide. *J. appl. Physics* **12** (1941) 416—419, 1 Fig.

A. Haque, A study of the background in electron-diffraction patterns. *Proc. phys. Soc. [London]* **52** (1940) 777—795, 13 Fig.

H. Huber and S. Wagener, Elektronenbeugungs- und Röntgenuntersuchung an Kathoden aus Mischungen verschiedener Erdalkalioxyde. *Verh. Dtsch. physik. Ges. [3]* **20** (1939) 143 (Vortragsreferat).

H. Huber and S. Wagener, Die kristallographische Struktur von Erdalkalioxydgemischen. Untersuchungen mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenstrahlen an Oxydkathoden. *Z. techn. Physik* **23** (1942) 1—12, 14 Fig.

I. Iitaka and T. Tokumitsu, Untersuchungen von Verschleißvorgängen mit Hilfe von Elektronenstrahlen. *Trans. Soc. mechan. Engr. Japan* **6** (1940)

Nr. 25, S 3—4 [zit. nach CZ. 113 (1942) I 1225—1226].

J. Larmor, Surface films of polar crystals. *Nature* [London] 148 (1941) 26.

G. Möllenstedt und I. Ackermann, Verbesserung der Elektronenoptik für Interferenzversuche. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 22 (1941) 38—39 (Vortragsreferat).

R. Rühle, Untersuchungen mit Elektronenmikroskop und Elektronenbeugung an dünnen Metallschichten. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 22 (1941) 45—47 (Vortragsreferat).

H. Seemann, Reziproke Abbildung des Kristallgewebes mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 20 (1939) 149—150 (Vortragsreferat).

T. Tol, Intensiteiten van electronenbuigingsringen. *Nederl. Tijdschr. Natuurk.* 9 (1942) 153—166, 6 Fig.

J.-J. Trillat, Sur un procédé d'enregistrement des diagrammes de diffraction électronique. *C. R. Acad. Sci. Paris* 208 (1939) 507—508. — Erhöhung der Schärfe der Beugungsflecke durch Solarisation.

J.-J. Trillat et R. Méricoux, Étude, par diffraction électronique, de la structure des colorants sensibilisateurs à l'infrarouge. *C. R. Acad. Sci. Paris* 212 (1941) 160—162.

J.-J. Trillat et R. Méricoux, Étude électronique de la sensibilisation du bromure d'argent par les cyanines. *J. Physique Radium* [8] 2 (1941) 101—104, 5 Fig.

P. Urban, Über die Streuung von schnellen Elektronen an Kernen. *Z. Physik* 119 (1942) 67—78, 1 Fig.

H. Wambacher, Die Wirkung der Korpuskularstrahlen auf die photographische Emulsion. *Z. wiss. Photogr.* 38 (1939) 38—62, 20 Fig., 2 Tafeln.

Sh. Yamaguchi, A new method of obtaining the *N* pattern of electron

diffraction. *Nature* [London] 147 (1941) 296—297, 2 Fig. — $KHCO_3$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$

Sh. Yamaguchi, Elektronenbeugung und die Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung: Ferrisilizium (Duriron) in Schwefelsäure. *Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Tokyo* 38 (1941) 409—413, 1 Fig.

T. Yamaguti, On the reflection spectrum of electron waves from a cleaved surface of *NaCl*. *Proc. physico-math. Soc. Japan* [3] 23 (1941) 433—439, 3 Fig. — Inneres Potential.

6. Beugung von Materiestrahlen an Flüssigkeiten und Gasen.

S. H. Bauer and J. Y. Beach, The structures of methyl borate and trimethyl triborane trioxane. Interatomic distances in boron compounds. *J. Amer. chem. Soc.* 63 (1941) 1394—1403, 4 Fig.

R. Brill und F. Rieder, Über die Untersuchung adsorbierter Seifenschichten mittels Elektronenbeugung. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 20 (1939) 150 (Vortragsreferat).

P. P. Debye, Ein Sektorverfahren zur Aufnahme von Elektroneninterferenzen an Molekülen. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 20 (1939) 150 (Vortragsreferat).

Ch. Finbak, Elektronenstreuung an Gasen. Bestimmung der radialen Verteilungsfunktion aus Sektordiagrammen. *Avh. Norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvid. Kl.* 1941 Nr. 7 14 S. [zit. nach CZ. 113 (1942) I 1340].

Ch. Finbak, O. Hassel und O. R. Nilsen, Elektroneninterferometrische Bestimmung der Molekülstruktur einiger Tetrahalogenderivate des Chinons und Hydrochinons im gasförmigen Zustand. *Arch. Math. Naturvid.* 44 (1941) 105—114, 3 Fig.

Ch. Finbak, O. Hassel and B. Ottar, Application of the rotating sector method to the electron diffraction de-

termination of gaseous CCl_4 and CBr_4 . Arch. Mat. Naturvid. **44** (1941) 137—144, 5 Fig.

M. W. Lister and L. E. Sutton, The investigation by electron diffraction of the structures of some tetrahalides. Trans. Faraday Soc. **37** (1941) 393—406, 3 Fig.

M. W. Lister and L. E. Sutton, The investigation by electron diffraction of some dihalides of cadmium, tin and lead. Trans. Faraday Soc. **37** (1941) 406—419, 3 Fig.

L. Pauling, H. D. Springall and K. J. Palmer, The electron diffraction investigation of methylacetylene, dimethylacetylene, dimethyldiacetylene, methyl cyanide, diacetylene, and cyanogen. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 927—937, 3 Fig.

M. T. Rogers, V. Schomaker and D. P. Stevenson, The internuclear distance in the fluorine molecule. J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 2610—2611.

F. Rogowski, Molekülstrukturuntersuchung des Nitromethans, Methylnitrits und Methylnitrats im Dampfzustand mit Elektronenbeugung. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] **75** (1942) 244—269, 11 Fig.

M. Rouault, Analyse de Fourier des diffractions d'électrons par les molécules libres. C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 1290—1292. — Theoretische Untersuchung.

O. Steiner, Über Interferenzen an achsial orientierten mehratomigen Gas-molekülen. Naturwiss. **30** (1942) 121—122.

7. Elektronenoptik.

M. v. Ardenne, Weitere Entwicklungsarbeiten am Universal-Elektronenmikroskop. Physik. Z. **43** (1942) 11—15, 11 Fig. — *LiF*.

M. v. Ardenne, Erhitzungs-Elektronenmikroskopie mit dem Universal-Elek-

tronenmikroskop. Kolloid-Z. **97** (1941) 257—272, 12 Fig.

M. v. Ardenne und H. H. Weber, Elektronenmikroskopische Untersuchung des Muskeleiweißkörpers „Myosin“. Kolloid-Z. **97** (1941) 322—325, 5 Fig.

H. Boersch, Der Einfluß von Kristallgitter-Interferenzen auf die Abbildung im Elektronenmikroskop. Z. Physik **118** (1942) 706—713, 5 Fig.

W. W. Buechner, E. S. Lamar and R. J. Van de Graaff, An experimental investigation of ion beam focusing. J. appl. Physics **12** (1941) 141—148, 9 Fig.

□ W. Eitel, Das Übermikroskop als Instrument für quantitative Messungen in der Silikatforschung. In: Das Übermikroskop als Forschungsmittel. Berlin, de Gruyter **1941** 48—66, 22 Fig.

R. Gobrecht, Experimentelle Untersuchungen über den Öffnungsfehler elektrostatischer Linsen. Arch. Elektrotechn. **35** (1941) 672—685, 13 Fig.

J. Gundermann und H. Külz, Elektronenmikroskopische Beobachtungen an Zinkschwarz. Kolloid-Z. **98** (1942) 287—289, 3 Fig.

R. Kompfner, On a method of correcting the spherical error of electron lenses, especially of those employed with electron microscopes. Phil. Mag. [7] **32** (1941) 410—416, 2 Fig.

□ A. Lembke, Übermikroskopische Untersuchungen an Bakterien. In: Das Übermikroskop als Forschungsmittel. Berlin, de Gruyter **1941** 33—47, 22 Fig.

H. Mahl, Übermikroskopischer Nachweis von metallischen Ausscheidungen mit dem Abdruckverfahren. Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **20** (1941) 983—986, 9 Fig.

H. Mahl, Die übermikroskopische Oberflächendarstellung mit dem Abdruckverfahren. Naturwiss. **30** (1942) 207—217, 19 Fig.

L. Marton, J. W. McBain and R. D. Vold, An electron microscope

study of curd fibers of sodium laurate. *J. Amer. chem. Soc.* **63** (1941) 1990—1993, 2 Fig.

□ R. Meldau, Aufgaben des Übermikroskopes in der Staubbeforschung. In: *Das Übermikroskop als Forschungsmittel*. Berlin, de Gruyter 1941 78—87, 6 Fig.

N. N. Die Teilchengröße und -form von kolloidaler Kohle, durch das Elektronenmikroskop ermittelt. *Rubber Chem. Technol.* **14** (1941) 52—84 [zit. nach CZ. **118** (1942) I 1112].

Th. H. Osgood, Physics in 1940. *J. appl. Physics* **12** (1941) 84—99, 9 Fig.

G. D. Preston, Zinc oxide smoke. *Nature* [London] **147** (1941) 298.

□ E. Riehm, Ergebnisse und Aussichten der Übermikroskopie in Phytopathologie und Botanik. In: *Das Übermikroskop als Forschungsmittel*. Berlin, de Gruyter 1941 20—32, 10 Fig.

□ H. Ruska, Objektwahl, Objektvorbereitung und Deutung des Bildes in der Übermikroskopie. In: *Das Übermikroskop als Forschungsmittel*. Berlin, de Gruyter 1941 88—104, 15 Fig.

A. Sándor, Meßvorrichtungen zur Bestimmung der elektronenoptischen

Hauptdaten von rotationsymmetrischen Elektronenlinsen mit dem Ziel der geometrischen Bildkonstruktion. *Arch. Elektrotechn.* **35** (1941) 401—423, 8 Fig.
□ F. Schmieder, Beispiele für die Anwendung des Übermikroskopes auf chemisch-technische Fragen. In: *Das Übermikroskop als Forschungsmittel*. Berlin, de Gruyter 1941 67—77, 10 Fig.

J. P. Selisky, Proximate observation of structure changes at high temperatures by means of electronic microscope. *Betriebslab. (USSR)* **7** (1938) 114—115, 2 Fig., russ.

□ R. Siebeck, Medizinische Forschung und Übermikroskopie. In: *Das Übermikroskop als Forschungsmittel*. Berlin, de Gruyter 1941 13—19, 6 Fig.

□ H. v. Siemens u. a., *Das Übermikroskop als Forschungsmittel*. Vorträge, gehalten anlässlich der Eröffnung des Laboratoriums für Übermikroskopie der Siemens & Halske A. G., Berlin. Berlin, de Gruyter 1941 104 S., 102 Fig.

N. G. Suschkin, Elektronenmikroskop. *Betriebslab. (USSR)* **8** (1939) 826—831, 14 Fig., russ.

II. Spezieller Teil.

1. Elemente. Legierungen.

N. W. Agejew, Über die Gesetzmäßigkeiten im Bau der metallischen Legierungen. *Forsch. Chem. (USSR)* **9** (1940) 151—178, russ. [zit. nach CZ. **111** (1940) II 2128].

P. A. Anderson, A new technique for preparing monocrystalline metal surfaces for work function study. The work function of Ag (100). *Physic. Rev.* [2] **59** (1941) 1034—1041, 1 Fig.

M. M. Babich, E. N. Kisljakova and J. S. Umansky, An investigation of the structure of the intermetallic phases in the system *W—Co* and *Mo—*

Co. *III. J. Physics USSR* **1** (1939) 309—313, 1 Fig.

Ch. S. Barrett, Determination of constitution diagrams with x-rays. *J. appl. Physics* **12** (1941) 385—394, 14 Fig.

G. Borelius und K. Gullberg, Untersuchung der Alterungserscheinungen bei einer Zinklegierung. *IVA* **1941** 165—166 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 2105]. — *Zn*, Röntgenaufnahmen.

A. J. Bradley, W. L. Bragg und C. Sykes, Untersuchungen über die Struktur von Legierungen. A. J. Bradley und W. L. Bragg, I. Untersuchung von Zustandsdiagrammen und Theorie

der Übergänge Ordnung-Unordnung. C. Sykes, II. Experimentelle Arbeiten über die Ordnungs-Unordnungsübergänge. J. Iron Steel Inst. **141** (1940) 63P—142P [zit. nach CZ. **112** (1941) I 3054]. — *Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, β -Messing, Cu_2Au , Cu_3Pd , Ni_3Fe .*

G. Brauer und R. Rudolph, Röntgenuntersuchungen an Magnesiumamalgamen. I. Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941) 405—424, 7 Fig. — *MgHg₂*, vollständige Bestimmung; *Mg₃Hg*, *Mg₅Hg₃*, *MgHg*, Gitterkonstanten.

R. Brill, C. Hermann und Cl. Peters, Röntgenographische Fouriersynthese von metallischem Magnesium. Ann. Physik [5] **41** (1942) 37—53, 3 Fig. — *Mg*.

G. Buchner, Aus dem Leben der Metalle. Draht-Welt **34** (1941) 435—437 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 11].

W. G. Burgers and H. E. Quanjel, Texture of electrolytically deposited nickel. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **61** (1942) 353—358, 4 Fig. — *Ni*, Röntgenaufnahmen.

A. Carrelli, Über die optischen Eigenschaften der Metalle. R. Accad. Ital., Mem. Cl. Sci. fisiche, mat. natur. **11** (1940) 315—324 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 457]. — Beziehung zum Gitter.

J. F. H. Custers, Diffraction of electrons by selenium. Physica **9** (1942) 385—395, 5 Fig. — *Se*.

J. F. H. Custers and G. W. Rathenau, Erratum: Recrystallization in rolled nickel-iron [Physica **8** (1941) 759]. Physica **8** (1941) 1179, 1 Tafel mit 7 Fig. — *Ni-Fe*.

C. H. Desch, Les transformations des alliages métalliques à l'état solide. J. Physique Radium [8] **1** (1940) 301—310, 7 Fig.

K. L. Dreyer und M. Hansen, Zur Vermeidung der Grobkörnigkeit von Blechen aus Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierungen bei mehrfacher kritischer Verformung und Wärmebe-

handlung. Z. Metallk. **34** (1942) 121—125, 16 Fig.; Berichtigung: Z. Metallk. **34** (1942) 200. — *Al-Cu-Mg*, Röntgenaufnahmen.

R. Eisenschitz, Specific heat of β -brass. Nature [London] **147** (1941) 778. — *β -Messing*.

R. Fricke und G. Weitbrecht, Die Gleichgewichte CO_2/CO gegen *Ni/NiO*, bzw. *Ni + γ -Al₂O₃/NiAl₂O₄* und ihre Beeinflussung durch den physikalischen Zustand der festen Reaktionsteilnehmer. Z. Elektrochem. **48** (1942) 87—106, 6 Fig.; Berichtigung: Z. Elektrochem. **48** (1942) 389. — *Ni*, Gitterkonstanten.

W. Gerlach und W. Hartnagel, Über Kaltbearbeitung und Erholung. II. Die röntgenographische Untersuchung der verschiedenen Erholungszustände. Sitzungsber. math.-naturwiss. Abt. Bayr. Akad. Wiss. **1939** 265—268, 9 Fig.

R. Glocker und H. Hendus, Die Atomanordnung in amorphen festen Stoffen. Z. Elektrochem. **48** (1942) 327—331, 9 Fig. — *Sb, Se*, Röntgenaufnahmen.

R. Glocker, W. Lutz und O. Schaber, Nachweis der Ermüdung wechselbeanspruchter Metalle durch Bestimmung der Oberflächenspannungen mittels Röntgenstrahlen. Z. Ver. Dtsch. Ing. **85** (1941) 793—800 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 1600].

L. Graf, Zum Aufbau der Metallkristalle. Z. Elektrochem. **48** (1942) 181—210, 45 Fig.

J. Gundermann, Bemerkungen zu einer Arbeit von H. Nowotny „Die Struktur von *LiPb*“ [Z. Metallk. **33** (1941) 388]. Z. Metallk. **34** (1942) 120.

J. Gundermann und H. Külz, Elektronenmikroskopische Beobachtungen an Zinkschwarz. Kolloid-Z. **98** (1942) 287—289, 3 Fig. — Verdampfen von *Zn* im Elektronenstrahl.

M. A. Gurevich und N. V. Karjagina, The application of the x-ray

structure analysis to the investigation of high speed tool steel. Betriebslab. (USSR) 6 (1937) 844—849, 15 Fig., russ. — *Stahl*, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

G.-A. Homès, Sur le mécanisme structural du comportement des métaux aux températures élevées. Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg. [5] 25 (1939) 224—242, 1 Fig. — Betrachtungen über plastische Deformation.

W. Hume-Rothery and G. V. Raynor, Application of X-ray methods to the determination of phase boundaries in metallurgical equilibrium diagrams. J. sci. Instrum. 18 (Mai 1941) 74—80 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 386].

I. Iitaka und T. Tokumitsu, Untersuchungen von Verschleißvorgängen mit Hilfe von Elektronenstrahlen. Trans. Soc. mechan. Engr. Japan 6 (1940) Nr. 25 S 3—4 [zit. nach CZ. 118 (1942) I 1225—1226]. — *Eisen*, *Graphit*.

A. H. Jay, Some applications of X-ray analysis methods to steelworks' problems. J. sci. Instrum. 18 (Mai 1941) 81—83 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 386]. — *Stahl*.

F. W. Jones and P. Leech, Precipitation phenomena in age-hardening alloys. Nature [London] 147 (1941) 327—328.

O. Källbäck, J. Nyström und G. Borelius, Kinetik der Umwandlungen geordnet → ungeordnet in *CuAu*. Ing. Vetensk. Akad., Handl. Nr. 157 (1941) 3—21 [zit. nach CZ. 118 (1942) I 165]. — Pulveraufnahmen.

Ä. Kaminskij und G. Kurdjumow, Röntgenographische Methode zur Kontrolle der thermischen Stahlbearbeitung. Betriebslab. (USSR) 7 (1938) 1150—1155, 10 Fig., russ. — *Stahl*.

H. Küstner, Schnellbestimmung des Magnesiumgehaltes von Aluminium-Magnesium-Legierungen auf röntgenographischem Wege. Z. Metallk. 34 (1942)

114—116, 3 Fig. — *Al—Mg*, Gitterkonstanten.

A. Latin, Structure of liquid metals. Nature [London] 148 (1941) 616—618.

K. Löhberg, Zur Frage der interkristallinen Korrosion von Zinklegierungen. III. Z. Metallk. 34 (1942) 73—79, 20 Fig. — *Zn-Legierungen*, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

K. Lonsdale and H. Smith, X-ray diffuse reflexions from sodium and lithium in relation to elastic anisotropy. Nature [London] 148 (1941) 628—629, 1 Fig. — *Na*, *Li*.

H. Mahl, Die übermikroskopische Oberflächendarstellung mit dem Abdruckverfahren. Naturwiss. 30 (1942) 207—217, 19 Fig. — Metall-Oberflächen.

G. P. Maitak, Röntgenographische Untersuchungen von Kupferniederschlägen. Ber. Inst. Chem., Akad. Wiss. Ukr. SSR 7 (1941) 527—536 [zit. nach CZ. 118 (1942) I 3176]. — *Cu*, bei verschiedenen Stromstärken niedergeschlagen; Gitterkonstanten.

G. Masing, Das Zustandsdiagramm der Legierungen bei tieferen Temperaturen. Naturwiss. 30 (1942) 157—161, 3 Fig. — Überblick.

G. Masing, K. Miething und H. J. Wallbaum, Zur Fließgeschwindigkeit von Zinklegierungen unter konstanter Last. Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-physik. Kl. 1941 27—31; Gött. Gelehrte Anz. 202 (1940) 404 (Vortragsreferat). — *Zn-Legierungen*, Röntgenaufnahmen.

G. Masing und H. J. Wallbaum, Zur Frage der Bestimmung der Zusammensetzung intermetallischer Verbindungen. Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-physik. Kl. 1941 32—36, 1 Fig. — *NiAs*-Strukturen.

H. Möller, Die Elastizitätskonstanten des vielkristallinen Eisens. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 20 (1939) 73—75 (Vor-

tragsreferat). — *Fe*, röntgenographische Spannungsmessung.

V. Montoro, Strukturelle Änderungen eines Stahls in Richtung eines metastabilen Austenitgefüges unter Einwirkung mechanischer Beschleunigungen. *Ric. sci. Progr. tecn.* **12** (1941) 374—377 [zit. nach *CZ.* **118** (1942) I 719]. — *Stahl*, Röntgenaufnahmen.

H. Nowotny, Beitrag zur Kenntnis der Systeme Aluminium-Cer und Aluminium-Lanthan. *Z. Metallk.* **34** (1942) 22—24. — Al_4Ce , Al_4La , Al_2Ce , Al_2La , Gitterkonstanten.

M. Passer, Betrachtungen zur kathodischen Abscheidung von Metallpulver. *Kolloid-Z.* **97** (1941) 272—280, 9 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

I. N. Plakssin und N. A. Ssuworowskaja, Das System Platin-Quecksilber. *J. Chim. appl. (USSR)* **18** (1940) 677—685 [zit. nach *CZ.* **112** (1941) I 10—11]. — *Pt-Hg*, Röntgenaufnahmen.

A. Portevin, Die Eigenschaften der Metalle und Legierungen sind der Ausdruck ihrer Struktur. *Métaux et Corros.* **15** (16) (1940) 79—86 (Vortrag) [zit. nach *CZ.* **118** (1942) I 969].

E. Raub und A. von Polaczek-Wittek, Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Blei in festem Silber oberhalb der eutektischen Temperatur. *Z. Metallk.* **34** (1942) 93—96, 7 Fig. — *Ag-Pb*, Gitterkonstanten (Diagramm).

G. V. Raynor, Relationships between lattice types and Brillouin zones. *Phil. Mag.* [7] **31** (1941) 131—138, 8 Fig.

G. V. Raynor, The Brillouin zone for the gallium structure. *Phil. Mag.* [7] **31** (1941) 139—143, 2 Fig. — *Ga*.

L. L. van Reijen, Diffraction effects in Fourier syntheses and their elimination in X-ray structure investigations. *Physica* **9** (1942) 461—480, 8 Fig. — Diamant.

M. T. Rogers, V. Schomaker und D. P. Stevenson, The internuclear distance in the fluorine molecule. *J. Amer. chem. Soc.* **63** (1941) 2610—2611. — *F*, Elektronenbeugung am Gas.

L. Rolla und A. Iandelli, Beiträge zur Kenntnis der Metalle und der Legierungen seltener Erden. I. Das System Lanthan-Zink. (Unter Mitarbeit von R. Vogel und G. Canneri). *Ric. sci. Progr. techn.* **12** (1941) 1216—1226 [zit. nach *CZ.* **118** (1942) I 3174]. — *La-Zn*, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

R. Rühle, Untersuchungen mit Elektronenmikroskop und Elektronenbeugung an dünnen Metallschichten. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] **22** (1941) 45—47 (Vortragsreferat). — *Al, Zn*.

W. Scheer, Von der Kohle zum Graphit. *Glückauf* **77** (1941) 609—615 [zit. nach *CZ.* **113** (1942) I 977]. — *C*, Röntgenaufnahmen.

J. Schramm, Das Dreistoffsystem Nickel-Kobalt-Aluminium. *Z. Metallk.* **33** (1941) 403—412, 40 Fig. — Röntgenaufnahmen, *Ni-Co-Al*.

G.-M. Schwab, Kristallitorientierung in Anlaufsichten. *Z. physik. Chem.* [B] **51** (1942) 245—264, 19 Fig. — Röntgenaufnahmen an *Ag, Cu, Pb*.

F. Seitz und T. A. Read, Theory of the plastic properties of solids. I. *J. appl. Physics* **12** (1941) 100—118, 18 Fig.

H. Steinle, Über Schmelzversuche an Kohlenstoff. *Z. angew. Min.* **2** (1940) 344—376, 28 Fig. — *C*, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

I. N. Stranski, Zur Deutung der Ätzfiguren an Aluminium-Krystallflächen. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* [A] **75** (1942) 105—113, 6 Fig. — *Al*.

C. Sykes, Thermal effects in transformations in metals. *Nature* [London] **148** (1941) 58—59 (Vortrag, referiert von R. W. Powell).

A. Taylor, Study of carbon by the Debye-Scherrer method. *J. sci. Instrum.* 18 (Mai 1941) 90—93 [zit. nach *Rev. sci. Instrum.* 12 (1941) 386]. — C.

D. E. Thomas, Crystal lattice orientation of rolled magnesium. *Phil. Mag.* [7] 31 (1941) 425—431. — *Mg.*

J.-J. Trillat et R. Mériçoux, Étude électronique de la sensibilisation du bromure d'argent par les cyanines. *J. Physique Radium* [8] 2 (1941) 101—104, 5 Fig. — *Ag.*

H. J. Wallbaum, Über weitere Zirkoniumverbindungen mit Übergangselementen. *Naturwiss.* 30 (1942) 149. — Gitterkonstanten und Strukturtypen von $ZrRe_2$, ZrV_2 , $ZrOs_2$, $ZrRu_2$, $ZrCr_2$, $ZrIr_2$, Mo_3Zr .

H. J. Wallbaum, Über die Isomorphie zwischen Al_3Ti , Ga_3Ti und Ga_3Zr . *Z. Metallk.* 34 (1942) 118—119, 1 Fig. — Gitterkonstanten.

J. Weigle, Diffusion des rayons X par les ondes thermiques des cristaux (diamant). *Helv. physica Acta* 14 (1941) 595—605, 8 Fig. — *Diamant.*

A. H. White and L. H. Germer, The structure of black carbon. *J. chem. Physics* 9 (1941) 492—497, 6 Fig. — C, Elektronenbeugung.

H. Wiehr, Beitrag zur Kenntnis der Systeme Aluminium-Kupfer-Silicium und Aluminium-Kupfer-Eisen. *Aluminium-Arch.* 31 (1940) 1—14 [zit. nach *CZ.* 113 (1942) I 459]. — Al_2Cu_4Fe , wahrscheinliche Raumgruppe.

P. E. Wretblad, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XX. Die *Allemontite* und das System *As—Sb*. *Geol. Fören. Förh.* 63 (1941) 19—48, 9 Fig.

Sh. Yamaguchi, Elektronenbeugung und die Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung: Ferrisilizium (Duri-ron) in Schwefelsäure. *Sci. Pap. Inst. physio. chem. Res. Tokyo* 38 (1941) 409—413, 1 Fig. — *Fe—Si.*

2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Phosphide. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

G. Brauer und A. Mitius, Die Kristallstruktur des Thoriumsilicids $ThSi_2$. *Z. anorg. allg. Chem.* 249 (1942) 325—339, 5 Fig. — Vollständige Bestimmung.

F. Halla und W. Thury, Über Boride von Molybdän und Wolfram. *Z. anorg. allg. Chem.* 249 (1942) 229—237. — $Mo_7Al_3B_7$, Gitterkonstanten; WB_2 , Pulveraufnahmen.

R. Juza, Über die salzartigen Verbindungen des Indiums. *Chem.* 55 (1942) 45—47, 4 Fig. — *Nitride, Phosphide, Arsenide, Antimonide des Indiums.*

G. Masing und H. J. Wallbaum, Zu den Strukturumwandlungen bei einer Kupfer-Zink-Silizium-Legierung (Tombasil). *Z. Metallk.* 34 (1942) 87—89, 8 Fig. — *Cu—Zn—Si*, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

A. Michel et M. Gallissot, Relation entre la susceptibilité magnétique et les distances interatomiques du palladium hydrogéné. *C. R. Acad. Sci. Paris* 208 (1939) 434—436. — Pd_4H , PdH , Gitterkonstanten.

H. Nowotny und W. Sibert, Ternäre Valenzverbindungen in den Systemen Kupfer(Silber)—Arsen(Antimon, Wismut)—Magnesium. *Z. Metallk.* 33 (1941) 391—394. — $CuSbMg$, $CuBiMg$, und $AgAsMg$ (CaF_2 -Typ), $CuAsMg$ (C 38-Typ), vollständige Bestimmung; $AgSbMg$, Röntgenaufnahmen.

I. G. Schafran, Analyse von Bornitrid. *J. Chim. appl. (URSS)* 13 (1940) 1885—1890 [zit. nach *CZ.* 113 (1942) I 18]. — *BN*, Röntgenaufnahmen.

N. G. Sewastjanow, Röntgenanalyse von Borkarbid. Betriebslab. (USSR) 8 (1939) 1317—1318, russ. — Röntgenaufnahmen des Systems *B—C*.

M. Zumbusch und W. Biltz, A. Das System Vanadium/Phosphor; A. Reinecke, F. Wiechmann, M. Zum-

busch und W. Biltz, B. Das System Niob/Phosphor; M. Zumbusch und W. Biltz, C. Ein Vergleich der Phosphide von Vanadium, Niob und Tantal. Z. anorg. allg. Chem. **249** (1942) 1—22, 6 Fig. — $V-P$, $Nb-P$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

3. Oxyde. Hydroxyde.

K. Åmark, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXIX. An X-ray study of stanniferous columbite from Varuträsk and of the related Finnish minerals ainalite and ixiolite. Geol. Fören. Förh. **63** (1941) 295—299. — Gemische von SnO_2 und $ZnSb_2O_6$, Gitterkonstanten.

J. Bricard, Coagulation des fumées des magnésie. C. R. Acad. Sci. Paris **211** (1940) 278—280. — MgO , Röntgenaufnahmen.

R. Brill, C. Hermann und Cl. Peters, Röntgenographische Fouriersynthese von Quarz. Ann. Physik [5] **41** (1942) 233—244, 4 Fig. — SiO_2 .

G. L. Clark and R. Rowan, Studies on lead oxides. IV. Polymorphic transitions by grinding, distortion and catalytic activity in PbO . J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1302—1305, 3 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

G. L. Clark and R. Rowan, Studies on lead oxides. V. Further experiments on compounds of the type $PbO_{n(n-1 \text{ to } 2)}$. J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1305—1310, 2 Fig. — Pb_2O_3 , Gitterkonstanten; Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , PbO_2 , PbO_x , Debye-Scherrer-Aufnahmen.

C. W. Correns und W. v. Engelhardt, Röntgenographische Untersuchungen über den Mineralbestand sedimentärer Eisenerze. Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-physik. Kl. **1941** 131—137. — Gitterkonstanten von Nadeleisenerz, $\alpha-FeOOH$.

S. J. Djačkovskij et V. M. Oficerov, Hydrates de l'oxyde de chrome. II. J. Chim. gén. (URSS) **11** (73)

(1941) 371—372, 2 Fig., russ. — *Chromhydroxyde*, Röntgenaufnahmen.

W. W. Ewing, Adsorption of pigments: the specific surface of some zinc oxides. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1317—1321, 3 Fig. — *Zinkoxyde*, Gitterbetrachtung.

R. Faivre et A. Michel, Composition chimique et structure cristalline du produit d'oxydation lente du magnésium en milieu humide. C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 1008—1010. — Schwarzes $Mg(OH)_2$, Gitterkonstanten.

W. Feitknecht, Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze. II. Über Mischfällungen aus Calcium-Aluminiumsalzlösungen (experimentell bearbeitet von M. Gerber). Helv. chim. Acta **25** (1942) 106—131, 3 Fig.; III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd (experimentell bearbeitet von M. Gerber). Helv. chim. Acta **25** (1942) 131—137, 2 Fig. — *Hydroxyde von Ca, Mg, Al*, Röntgenaufnahmen.

W. Feitknecht, Über die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen. Helv. chim. Acta **25** (1942) 555—569, 1 Fig. — *Doppelhydroxyde zwei- und dreiwertiger Metalle*, Gitterkonstanten.

R. Fricke und G. Weitbrecht, Die Gleichgewichte CO_2/CO gegen Ni/NiO , bzw. $Ni + \gamma-Al_2O_3/NiAl_2O_4$ und ihre Beeinflussung durch den physikalischen Zustand der festen Reaktionsteilnehmer. Z. Elektrochem. **48** (1942) 87—106, 6 Fig.; Berichtigung, Z. Elektrochem. **48** (1942) 389. — $\gamma-Al_2O_3$, $NiAl_2O_4$, Gitterkonstanten.

M. L. Fuller und C. W. Siller, Electron diffraction observations of surface reaction of hydrogen selenide on zinc oxide. J. appl. Physics **12** (1941) 416—419, 1 Fig. — ZnO , Elektronen- und Röntgenaufnahmen.

H. Gerding und M. van Driel, The Raman spectrum and the molecular

structure of phosphorus oxybromide. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **61** (1942) 419—424. — $POBr_3$.

H. Gerding und E. Smit, Die Struktur der Additionsverbindung aus Aluminiumchlorid und Schwefeldioxyd. Z. physik. Chem. [B] **51** (1942) 200—216, 5 Fig. — Flüssiges $AlCl_3 \cdot SO_2$, Ramanspektren.

J. Gundermann und H. Külz, Elektronenmikroskopische Beobachtungen an Zinkschwarz. Kolloid-Z. **98** (1942) 287—289, 3 Fig. — ZnO -Hülle an verdampfenden Zn -Kristallen.

S. Hoffmann, Untersuchungen über den Opalgehalt der Achate. N. Jahrb. Min., Beilage-Bd. **77** (1942) 238—276, 3 Fig., 2 Tafeln. — SiO_2 , Opal, Achat, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

H. Huber und S. Wagener, Elektronenbeugungs- und Röntgenuntersuchung an Kathoden aus Mischungen verschiedener Erdalkalioxyde. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] **20** (1939) 143 (Vortragsreferat).

H. Huber und S. Wagener, Die kristallographische Struktur von Erdalkalioxydgemischen. Untersuchungen mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenstrahlen an Oxydkathoden. Z. techn. Physik **23** (1942) 1—12, 14 Fig. — $CaO-SrO$, $CaO-BaO$, $SrO-BaO$, Debye-Scherrer- und Elektronenaufnahmen.

I. Iitaka und T. Tokumitsu, Untersuchungen von Verschleißvorgängen mit Hilfe von Elektronenstrahlen. Trans. Soc. mechan. Engr. Japan **6** (1940) Nr. 26 S 3—4 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 1225—1226]. — Fe_2O_3 , Fe_3O_4 .

Ju. A. Kljachko und E. E. Gurevich, On the determination of alumina in aluminium. Betriebslab. (USSR) **6** (1937) 1187—1196, 6 Fig., russ. — Debye-Scherrer-Aufnahmen an Al_2O_3 .

C. Lauro, Sulle costanti reticolari della brochantite. Periodico Min. **12**

(1941) 419—427, 3 Fig. — $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$, Gitterkonstanten.

J. Longuet, Formation des ferrites de nickel, de cobalt et de zinc à basse température. C. R. Acad. Sci. Paris **218** (1941) 483—484. — $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, Röntgenaufnahmen.

J. Longuet, Étude du rôle de l'eau dans les réactions à basse température entre le sesquioxyde de fer et les monoxydes métalliques. C. R. Acad. Sci. Paris **218** (1941) 577—579. — $R'Fe_2O_4$, Röntgenaufnahmen.

B. Mason, Bizbyite from Långban. The identity of bizbyite and siparipite. Geol. Fören. Förh. **64** (1942) 117—126, 2 Fig. — $(Mn, Fe)_2O_3$, Gitterkonstanten.

H. F. McMurdie, X-ray studies of compounds in the systems $PbO-B_2O_3$ and $K_2O-PbO-SiO_2$. J. Res. Nat. Bur. Standards **26** (1941) 489—494 [zit. nach Rev. sci. Instrum. **12** (1941) 422].

W. J. Moore jr. and L. Pauling, The crystal structures of the tetragonal monoxides of lead, tin, palladium, and platinum. J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1392—1394. — PbO , SnO , PdO , PtO , vollständige Bestimmung.

F. R. Morral, Analyse aux rayons X des produits de corrosion des tôles galvanisées. Trans. Amer. electrochem. Soc. **77** (1940) 147—154 [zit. nach J. Physique Radium [8] **2** (1941) C. P. 50]. — ZnO , $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

M. Petersen, Studies of the preparation and allotropic transformation of lead monoxide. J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 2617—2620. — Gelbes PbO , Gitterkonstanten.

R. Rühle, Untersuchungen mit Elektronenmikroskop und Elektronenbeugung an dünnen Metallschichten. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] **22** (1941) 45—47 (Vortragsreferat). — ZnO .

G.-M. Schwab, Kristallitorientierung in Anlaufschichten. Z. physik. Chem.

[B] 51 (1942) 245—264, 19 Fig. — Cu_2O , Röntgenaufnahmen.

N. A. Shirnowa, Das Schmelzdiagramm des Systems $\text{ZrO}_2\text{—MgO}$. J. Chim. appl. (URSS) 12 (1939) 1278—1286 [zit. nach CZ. 111 (1940) II 3165]. — Röntgenaufnahmen.

L. G. Sillén, Über eine Familie von Oxyhalogeniden. Naturwiss. 30 (1942) 318—324, 10 Fig. — Zusammenfassender Aufsatz über Oxyhalogenid-Strukturen.

L. G. Sillén and M. Edstrand, On the crystal structure of Arppe's bismuth oxychloride, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, and the isomorphous oxybromide ("step-lattice oxyhalides"). Z. Kristallogr. 104 (1942) 178—196, 6 Fig. — Vollständige Bestimmung.

E. J. W. Verwey, Leitvermögen und Übergangspunkt von Fe_3O_4 . Chem. Weekbl. 89 (1942) 30—33 [zit. nach CZ. 118 (1942) I 2503]. — Beziehung zur Struktur.

P. E. Wretblad, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XX. Die Alломontite und das System As—Sb . Geol. Fören. Förh. 63 (1941) 19—48, 9 Fig. — As_2O_3 , Sb_2O_3 , Diskussion über die Struktur.

Sh. Yamaguchi, Elektronenbeugung und die Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung: Ferrisilizium (Duri-ron) in Schwefelsäure. Sci. Pap. Inst. physico. chem. Res. Tokyo 88 (1941) 409—413, 1 Fig. — SiO_2 .

4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

• E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Über die Einlagerung von Schwermetallsulfiden in Keratinfasern. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] 74 (1941) 1759—1762, 2 Fig. — HgS , Debye-Scherrer-Aufnahmen.

J. F. Flagg, The entrainment of cobalt by tin (IV) sulfide. J. Amer.

chem. Soc. 63 (1941) 3150—3153, 2 Fig. — SnS_2 , Pulveraufnahmen.

M. L. Fuller and C. W. Siller, Electron diffraction observations of surface reaction of hydrogen selenide on zinc oxide. J. appl. Physics 12 (1941) 416—419, 1 Fig. — ZnSe , Elektronen- und Röntgenaufnahmen.

J. Méring et A. Lévi aldi, Étude des sulfures de molybdène. C. R. Acad. Sci. Paris 218 (1941) 798—800. — $\text{MoS}_{2+\alpha}$, $\alpha = 0$ bis $\frac{1}{2}$, Gitterkonstanten.

P. Ramdohr, Gratonit aus den ober-schlesischen Bleizinkerzgruben. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. [A] 1942 17—32, 9 Fig. — $\text{Pb}_3\text{As}_4\text{S}_{15}$, Gitterkonstanten.

A. S. Scherbina, Die goldreiche Kupferglanz-Bornit-Lagerstätte von Glava im Vermland, Schweden, und ihre geologische Stellung. N. Jahrb. Min., Beilage-Bd. 76 (1941) 377—458, 9 Fig., 9 Tafeln. — Gitterbeziehungen bei der regelmäßigen Verwachsung von Bornit und Tetradymit.

G.-M. Schwab, Kristallitorientierung in Anlaufschichten. Z. physik. Chem. [B] 51 (1942) 245—264, 19 Fig. — PbS , PbSe , Röntgenaufnahmen.

E. Tiede, Über den Feinbau der Erdalkalisulfid-Phosphore (nach Versuchen von W. Schikore). Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] 75 (1942) 589—590. — Erdalkalisulfide, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

5. Halogenide.

M. von Ardenne, Weitere Entwicklungsarbeiten am Universal-Elektronenmikroskop. Physik. Z. 43 (1942) 11—15, 11 Fig. — LiF , Elektronenbeugung.

H. Bommer und E. Hohmann, Zur Thermochemie der seltenen Erden. II. Die Lösungs- und Bildungswärmen der wasserfreien Chloride der seltenen Erden. Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941) 373—382, 5 Fig. — Röntgenaufnahmen.

G. Bradistilov und I. N. Stranski, Über die Gleichgewichtsform des Fluoritkristalls. *Annu. Univ. Sofia, Fac. physico-math.* **36** (1940) 175—210 [zit. nach *CZ.* **113** (1942) I 3174]. — CaF_2 .

G. Briegleb, Modellbetrachtungen zur „Wasserstoffbindung“. (Am Beispiel der Kettenassoziation der Fluorwasserstoffsäure). *Z. physik. Chem.* [B] **51** (1942) 9—38, 10 Fig. — HF .

H. de Bruyn, Die Struktur der Phasengrenze bei hydrophoben Kolloiden. V. Die Struktur der Phasengrenze beim System AgJ —Elektrolyt. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **61** (1942) 193—200, 4 Fig.

A. M. de Ficquelmont, G. Wetrouff et H. Moureu, Sur le spectre des rayons X du pentachlorure de phosphore cristallisé. *C. R. Acad. Sci. Paris* **211** (1940) 566—568, 1 Fig. — PCl_5 , Gitterkonstanten, Auslöschungen.

H. Gerding und M. van Driel, The Raman spectrum and the molecular structure of phosphorus oxybromide. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **61** (1942) 419—424. — POBr_3 .

H. Gerding und E. Smit, Die Struktur der Additionsverbindung aus Aluminiumchlorid und Schwefeldioxyd. *Z. physik. Chem.* [B] **51** (1942) 200—216, 5 Fig. — Flüssiges $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$, Raman-spektren.

H. Gerding und E. Smit, Das Raman-Spektrum des flüssigen Aluminiumbromids. *Z. physik. Chem.* [B] **51** (1942) 217—218. — Al_2Br_6 .

E. Hohmann und H. Bommer, Zur Thermochemie der seltenen Erden. III. Die Lösungs- und Bildungswärmen der wasserfreien Jodide der seltenen Erden. *Z. anorg. allg. Chem.* **248** (1941) 383—396, 6 Fig. — Röntgenaufnahmen.

R. Juza, Über die salzartigen Verbindungen des Indiums. *Chem.* **55** (1942) 45—47, 4 Fig. — *Halogenide des Indiums*, Übersicht über die Strukturen.

E. W. Kellermann, Theory of the vibrations of the sodium chloride lattice. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* [A] **238** (1940) 513—548, 10 Fig. — NaCl .

E. W. Kellermann, On the specific heat of the sodium chloride crystal. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **178** (1941) 17—24, 3 Fig. — NaCl .

W. Klemm und L. Grimm, Zur Kenntnis der Dihalogenide des Titans und Vanadins. *Z. anorg. allg. Chem.* **249** (1942) 198—208, 4 Fig. — TiJ_2 , VBr_3 , VJ_2 , Gitterkonstanten (CdJ_2 -Typ); TiCl_2 , TiBr_2 , VCl_3 , CrCl_3 , CrBr_3 , CrJ_3 , Debye-Scherrer-Aufnahmen.

M. W. Lister and L. E. Sutton, The investigation by electron diffraction of the structures of some tetrahalides. *Trans. Faraday Soc.* **37** (1941) 393—406, 3 Fig. — CBr_4 , CJ_4 , SiBr_4 , SiJ_4 , GeBr_4 , GJ_4 , SnBr_4 , SnJ_4 , PbCl_4 , TiCl_4 , TiBr_4 , ThCl_4 , ZrCl_4 , SeCl_4 ; gasförmig.

M. W. Lister and L. E. Sutton, The investigation by electron diffraction of some dihalides of cadmium, tin and lead. *Trans. Faraday Soc.* **37** (1941) 406—419, 3 Fig. — RCl_2 , RBr_2 , RJ_2 , $\text{R} = \text{Sn}$, Pb , Cd ; gasförmig.

G. Peyronel, Ricerche sugli eptaperossifluoritanati. Struttura dell' $(\text{NH}_4)_3\text{TiO}_2\text{F}_7$. *Gazz. chim. Ital.* **71** (1941) 620—626. — Vollständige Bestimmung; Isomorphie mit $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$.

G.-M. Schwab, Kristallitorientierung in Anlaufsichten. *Z. physik. Chem.* [B] **51** (1942) 245—264, 19 Fig. — Röntgenaufnahmen an AgCl , AgBr , AgJ , CuCl , CuJ .

L. G. Sillén, Über eine Familie von Oxyhalogeniden. *Naturwiss.* **30** (1942) 318—324, 10 Fig. — Zusammenfassender Aufsatz über Oxyhalogenid-Strukturen.

L. G. Sillén and M. Edstrand, On the crystal structure of Arppe's bismuth oxychloride, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$, and the isomorphous oxybromide ("step-lattice oxyhalides"). *Z. Kristallogr.* **104** (1942) 178

—196, 6 Fig. — Vollständige Bestimmung.

O. Stasiv und J. Teltow, Zur Deutung der Photochemie der Silberhalogenidkristalle. Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-physik. Kl. 1941 110—118, 2 Fig. — *Silberhalogenide*, Gitterbeurteilung.

M. Straumanis und J. Sauka, Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten rhombischer Kristalle am Beispiel des Bleichlorids. Z. physik. Chem. [B] 51 (1942) 219—228, 1 Fig. — $PbCl_2$.

J.-J. Trillat et R. Méricoux, Étude électronique de la sensibilisation du bromure d'argent par les cyanines. J. Physique Radium [8] 2 (1941) 101—104, 5 Fig. — $AgBr$.

G. Venturello, Thermische und röntgenographische Untersuchung des Systems BeF_2 — MgF_2 . Atti R. Accad. Sci. Torino [Cl. Sci. fisich. mat. natur.] 76 (1941) I 556—563 [zit. nach CZ. 113 (1942) I 1114].

Sh. Yamaguchi, A new method of obtaining the *N* pattern of electron diffraction. Nature [London] 147 (1941) 296—297, 2 Fig. — $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

T. Yamaguti, On the reflection spectrum of electron waves from a cleaved surface of $NaCl$. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 23 (1941) 433—439, 3 Fig. — Inneres Potential.

6. Borate.

H. F. McMurdie, X-ray studies of compounds in the systems PbO — B_2O_3 and K_2O — PbO — SiO_2 . J. Res. Nat. Bur. Standards 26 (1941) 489—494 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 422].

H. Menzel und S. Sliwinski, Studien am System Li_2O — BeO — B_2O_3 . I. Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942) 357—385, 9 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

T. Watanabe, Kotoit, ein neues gesteinsbildendes Magnesiumborat. Min.-

petr. Mitt. 50 (1939) 441—463, 9 Fig.; Berichtigung, Min.-petr. Mitt. 51 (1940) 162. — $Mg_3B_2O_8$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

7. Karbonate.

F. R. Morral, Analyse aux rayons X des produits de corrosion des tôles galvanisées. Trans. Amer. electrochem. Soc. 77 (1940) 147—154 [zit. nach J. Physique Radium [8] 2 (1941) C. P. 50]. — $ZnCO_3$, $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Sh. Yamaguchi, A new method of obtaining the *N* pattern of electron diffraction. Nature [London] 147 (1941) 296—297, 2 Fig. — $KHCO_3$.

8. Nitrate.

9. Phosphate.

M. A. Bredig, A new group of isomorphous compounds A_2XO_4 . J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 2533. — Gitterkonstanten von α - $CaNaPO_4$, α - $CaKPO_4$, $SrNaPO_4$, $BaNaPO_4$, $Ca_x(SiO_3, PO_4)$.

P. Dihn und R. Klement, Isomorphe Apatitarten. Z. Elektrochem. 48 (1942) 331—333. — *Apatite* mit teilweise durch Silizium und Schwefel ersetzttem Phosphor, Gitterkonstanten.

R. Klement, F. Hüter und K. Köhrer, Bildet sich *Carbonatapatit* in wäßrigen Systemen? Z. Elektrochem. 48 (1942) 334—336. — Röntgenaufnahmen, Beugungswinkel.

C. Lauro, Sulle costanti reticolari della *brochantite*. Periodico Min. 12 (1941) 419—427, 3 Fig. — $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$, Gitterkonstanten.

B. Mason, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXIII. Some iron-manganese phosphate minerals and their alteration products, with special reference to material from Varuträsk. Geol. Fören. Förh. 63 (1941) 117—175, 3 Fig. — *Varulith*, *Triphylin*, *Sicklerit*, *Heterosit*, *Alluaudit*, *Lemnäsit*; Debye-Scherrer-Aufnahmen.

B. Mason, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXVI. *Mangan-hydroxy-apatite*. Geol. Fören. Förh. **63** (1941) 279—284. — Gitterkonstanten.

B. Mason, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXVII. *Triplite and vivianite*. Geol. Fören. Förh. **63** (1941) 285—288. — Pulveraufnahmen.

B. Mason, *Mangualdite is Mangan-voelckerite!* Geol. Fören. Förh. **63** (1941) 383—386. — $3(Mn, Ca, Fe)O \cdot P_3O_8$. Gitterkonstanten.

B. Mason and Th. Berggren, A phosphate-bearing *spessartite* garnet from Wodgina, Western Australia. Geol. Fören. Förh. **63** (1941) 413—418. — Gitterkonstante.

C. Minguzzi, Apatiti sintetiche con cromo trivalente ed esavalente. Periodico Min. **12** (1941) 343—378, 4 Fig. — Synthetischer chromhaltiger *Apatit*, Gitterkonstanten.

H. Strunz, Isotypie zwischen $YPO_4 \cdot 2H_2O$ und $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Naturwiss. **30** (1942) 64. — Gitterkonstanten von *Weinschenkit* $(Y, Er)PO_4 \cdot 2H_2O$.

H. Strunz, Isotypie der Verbindungen $PbK_2[SO_4]_2$ und $Ca_3[PO_4]_2$. Naturwiss. **30** (1942) 242. — Gitterkonstanten.

10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

K. Åmark, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXIX. An X-ray study of stanniferous columbite from Varuträsk and of the related Finnish minerals ainalite and ixiolite. Geol. Fören. Förh. **63** (1941) 295—299. — Gemische von SnO_2 und $ZnSb_2O_6$, Gitterkonstanten.

A. Byström, B. Hök and B. Mason, The crystal structure of zinc met-antimonate and similar compounds. Arkiv Kemi, Min., Geol. **15 B** (1941) Nr. 4 1—8, 1 Fig. — RSb_3O_6 , $R = Zn, Mg, Fe, Co, Ni, Cu$, vollständige Bestimmung; $MnSb_2O_6$ oder $MnSbO_4$, Gitterkonstanten.

H. Guérin, Sur l'hydrolyse de l'arséniate tricalcique. C. R. Acad. Sci. Paris **218** (1941) 129—130. — $3CaO \cdot As_2O_5$, Röntgenaufnahmen.

G. Peyronel, Sugli arseniati di zirconio. Nota I. Esistenza degli arseniati $ZrO_2 \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$ e $ZrO(AsO_3)_2$. Gazz. chim. Ital. **72** (1942) 89—93; Nota II. Decomposizione termica di $ZrO(AsO_3)_2$; esistenza di $(ZrO)_2As_2O_7$ e $(ZrO)_3(AsO_4)_3$. Gazz. chim. Ital. **72** (1942) 93—97, 3 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

11. Chromate.

C. Minguzzi, Apatiti sintetiche con cromo trivalente ed esavalente. Periodico Min. **12** (1941) 343—378, 4 Fig. — Synthetischer chromhaltiger *Apatit*, Gitterkonstanten.

I. A. Wilson, X-ray analysis of potassium perchromate K_2CrO_7 and isomorphous compounds. Arkiv Kemi, Min., Geol. **15 B** (1941) Nr. 5 1—7, 1 Fig. — Vollständige Bestimmung.

12. Molybdate. Wolframate.

H. O'Daniel, Zur Struktur der 12-Heteropolyverbindungen. Z. Kristallogr. **104** (1942) 225—227, 4 Fig. — Bemerkungen zu den Strukturmodellen von $H_3[P(W_3O_{11})_4]$ u. a.

13. Sulfate. Sulfitte. Thionate.

R. Aynard, Sur l'orientation des molécules d'eau dans le gypse. C. R. Acad. Sci. Paris **211** (1940) 647—650. — Raman-Spektren.

M. A. Bredig, A new group of isomorphous compounds A_2XO_4 . J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 2533. — α - K_2SO_4 , Gitterkonstanten.

R. Duval et J. Lecomte, Spectres d'absorption infrarouge et modes de vibration de thiosulfates. Modes de vibration et structure du groupement SO_3 dans ces sels et dans quelques autres sels métalliques. C. R. Acad. Sci. Paris **218** (1941) 998—1000, 1 Fig.

E. S. Newman, Verhalten des Calciumsulfates bei hohen Temperaturen. J. Res. Nat. Bur. Standards 27 (1941) 191—196 [zit. nach CZ. 113 (1942) I 2857]. — CaSO_4 , Röntgenaufnahmen.

H. Strunz, Isotypie zwischen $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Naturwiss. 30 (1942) 64.

H. Strunz, Isotypie der Verbindungen $\text{PbK}_2[\text{SO}_4]_2$ und $\text{Ca}_2[\text{PO}_4]_2$. Naturwiss. 30 (1942) 242. — Gitterkonstanten.

14. Selenate. Tellurate.

M. Mathieu et C. Stora, Étude aux rayons X des esters de l'acide polymétatellurique. C. R. Acad. Sci. Paris 209 (1939) 834—836, 1 Fig. — R_2TeO_4 .

15. Manganate. Rhenate.

16. Chlorate.

17. Bromate. Jodate.

18. Osmlamate. Platinat.

19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

O. Alvfeldt, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXI. X-ray study on kaolinite as an alteration product of spodumene from Varuträsk. Geol. Fören. Förh. 63 (1941) 49—51, 1 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

H. Brasseur, Sur la kasolite. Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg. [5] 25 (1939) 654—659. — $\text{UO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Gitterkonstanten.

M. A. Bredig, A new group of isomorphous compounds A_2XO_4 . J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 2533. — $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3, \text{PO}_4)$, Gitterkonstanten.

A. Byström, The crystal structure of cordierite. Arkiv Kemi, Min., Geol. 15 B (1942) Nr. 12 1—7, 1 Fig. — $\text{Al}_3\text{Mg}_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}$, vollständige Bestimmung.

A. Dietzel, Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und

zu den Schmelzpunkten von Silicaten. Z. Elektrochem. 48 (1942) 9—23, 5 Fig.

R. Fricke und G. Weitbrecht, Die Gleichgewichte CO_2/CO gegen Ni/NiO , bzw. $\text{Ni} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ und ihre Beeinflussung durch den physikalischen Zustand der festen Reaktionsteilnehmer. Z. Elektrochem. 48 (1942) 87—106, 6 Fig.; Berichtigung: Z. Elektrochem. 48 (1942) 389. — Gitterkonstanten von NiAl_2O_4 .

L. Gjessing, Contribution à l'étude des méta-silicates. Norsk geol. Tidsskr. 20 (1940) 265—267. — $\text{NiCaSi}_2\text{O}_6$, Gitterkonstanten.

E. Gübelin, Die Mineralien im Dolomit von Campolungo (Tessin). Schweiz. min.-petr. Mitt. 19 (1939) 325—442, 27 Fig. — Turmalin, Gitterkonstanten.

J. Jakob, Chemische und strukturelle Untersuchungen am Staurolith. Schweiz. min.-petr. Mitt. 21 (1941) 124—130. — $7\text{SiO}_2 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{—}4\frac{1}{2}\text{FeO} \cdot 0\text{—}2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Diskussion der Strukturmöglichkeiten.

J. Jakob, Chemische und strukturelle Untersuchungen am Disthen. Schweiz. min.-petr. Mitt. 21 (1941) 131—135. — Betrachtungen über den Gehalt von Na_2O und H_2O im Gitter.

O. Kraus und F. Mußnug, Die Gitterkonstanten von Längbanit. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. [A] (1942) 12—13. — Mögliche Raumgruppen.

J. de Lapparent, Sur le groupe des argiles attapulgitiques. C. R. Acad. Sci. Paris 212 (1941) 971—974. — Röntgenaufnahmen.

J. de Lapparent, Spécification des argiles du sidérolitique subordonnées à la formation des Sables du Périgord, en Dordogne. C. R. Acad. Sci. Paris 213 (1941) 111—114. — Röntgenaufnahmen.

J. Longuet, Formation des ferrites de nickel, de cobalt et de zinc à basse température. C. R. Acad. Sci. Paris 213 (1941) 483—484. — NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , Röntgenaufnahmen,

J. Longuet, Étude du rôle de l'eau dans les réactions à basse température entre le sesquioxyde de fer et les monoxydes métalliques. C. R. Acad. Sci. Paris **213** (1941) 577—579. — $R''Fe_2O_4$, Röntgenaufnahmen.

F. Machatschki und F. Mussnug, Über die Kristallstruktur des *Chloritoids*. Naturwiss. **30** (1942) 106. — $H_2FeAl_2SiO_7$, Gitterkonstanten, z-Parameter, Beschreibung der Struktur.

E. Maegdefrau, Die Gruppe der glimmerartigen Tonmineralien. Sprechsaal Keram., Glas, Email **74** (1941) 369—372, 381—383, 393—396, 399—401 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 324].

B. Mason and Th. Berggren, A phosphate-bearing *spessartite* garnet from Wodgina, Western Australia. Geol. Fören. Förh. **63** (1941) 413—418. — Gitterkonstante.

H. F. McMurdie, X-ray studies of compounds in the systems $PbO-B_2O_3$ and $K_2O-PbO-SiO_2$. J. Res. Nat. Bur. Standards **26** (1941) 489—494 [zit. nach Rev. sci. Instrum. **12** (1941) 422].

F. W. Meier, Zur Kenntnis der Konstitution des *Kaolins* und seines Verhaltens beim Erhitzen auf höhere Temperaturen. V. Mitteilung zur Kenntnis der Kieselsäure und Silicate. Sprechsaal Keram., Glas, Email **73** (1940) 35. 29 S. bis 117 [zit. nach CZ. **111** (1940) II 183—184]. — Röntgenaufnahmen.

G. Nagelschmidt, Identification of clay minerals by means of aggregate X-ray diffraction diagrams. J. sci. Instrum. **18** (Mai 1941) 100 [zit. nach Rev. sci. Instrum. **12** (1941) 386].

G. Peyronel, Ricerche sugli eptaperossifluotitanati. Struttura dell' $(NH_4)_3TiO_3F_5$. Gazz. chim. Ital. **71** (1941) 620—626. — Vollständige Bestimmung, Isomorphie mit $(NH_4)_3ZrF_7$.

M. Reinhard, E. Brandenberger und G. Oesterheld, Bildung und Entfernung von kieselsäurehaltigem Kesselstein. Helv. chim. Acta **25** (1942) 336

—352, 16 Fig. — Röntgenaufnahmen: *Xonollit* $CaSiO_3 \cdot nH_2O$, *Wollastonit* $CaSiO_3$.

H. P. Rooksby and A. H. McKeag, The yellow fluorescent form of *zinc silicate*. Trans. Faraday Soc. **37** (1941) 308—311, 1 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

E. Saz, Die Strukturformel der *Feldspäte*. Afinidad **18** (1941) 145—148 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 1356].

H. Strunz, *Steenstrupin*, ein Silikat vom Formeltypus Apatit. Naturwiss. **30** (1942) 65. — Vergleich von Gitterkonstanten.

H. Strunz, Formel und systematische Stellung von *Ekdemit* und *Heliophyllit*. Naturwiss. **30** (1942) 89. — Vergleich von Gitterkonstanten.

B. E. Warren, Röntgenographische Untersuchung der Struktur des Glases. Chem. Reviews **26** (1940) 237—255 [zit. nach CZ. **111** (1940) II 2272]; Fortschr. Chem. (USSR) **9** (1940) 1212—1213, 2 Fig., russ. (Vortragsreferat).

J. Wyart, Structure atomique de la *leucite*. C. R. Acad. Sci. Paris **212** (1941) 356—358. — Modifikation bei Temp. unterhalb 625°: vollständige Bestimmung; oberhalb 625°: Raumgruppe, Gitterkonstante.

E. R. Ygberg, On the structure of *barylite*. Geol. Fören. Förh. **63** (1941) 394—404, 3 Fig. — $Be_2BaSi_2O_7$, Gitterkonstanten, Raumgruppe.

E. R. Ygberg, *Barylite* in relation to other similar silicates. Geol. Fören. Förh. **63** (1941) 405—412.

20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

K. Åmark, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXIX. An X-ray study of stanniferous *columbite* from Varuträsk and of the related Finnish minerals *ainalite* and *ixiolite*. Geol. Fören. Förh. **63** (1941) 295—299. —

Tapiolit, Ainalit, Ixiolith; Gitterkonstanten, Strukturtypen.

A. Byström, B. Hök and B. Mässon, The crystal structure of zinc metantimonate and similar compounds. *Arkiv Kemi, Min., Geol.* **15 B** (1941) Nr. 4 1—8, 1 Fig. — RTa_2O_6 , $R = Mg, Fe, Co, Ni$; vollständige Bestimmung.

F. Halla, A. Neth und F. Windmaier, Anorganische Salze mit Homogenitätsbereich. Tantalate (und Niobate). *Z. Kristallogr.* **104** (1942) 161—166. — $4K_2O \cdot 3M_2O_5 \cdot 16H_2O$, $M = Nb, Ta$; $7K_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 27H_2O$; Gitterkonstanten, Raumgruppen.

G. Peyronel, Sui vanadati di zirconio. Nota II. Esistenza e struttura del pirovanadato ZrV_2O_7 . *Gazz. chim. Ital.* **72** (1942) 83—89, 1 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe.

I. A. Wilson, X-ray analysis of potassium perchromate K_2CrO_8 and isomorphous compounds. *Arkiv Kemi, Min., Geol.* **15 B** (1941) Nr. 5 1—7, 1 Fig. — K_3NbO_8 , R_3TaO_8 , $R = K, Rb, Cs$; vollständige Bestimmung.

21. Komplexverbindungen.

E. J. Arlman, The complex compounds $P(OH)_4 \cdot ClO_4$ and $Se(OH)_3 \cdot ClO_4$. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **58** (1939) 871—874, 1 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

W. Hieber, Der gegenwärtige Stand der Chemie der Metallcarbonyle. *Chem.* **55** (1942) 7—11, 24—28. — Überblick.

J. A. Lely and J. M. Bijvoet, The crystal structure of lithium cyanide. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **61** (1942) 244—252, 2 Fig. — $LiCN$, vollständige Bestimmung.

Ch. E. Messer and W. T. Ziegler, Rotation of groups in ionic lattices. The heat capacities of sodium and potassium cyanides. *J. Amer. chem. Soc.* **63** (1941) 2703—2708, 2 Fig. — $NaCN$, KCN ; Beziehung zum Gitter.

F. Seel, Struktur- und Valenztheorie anorganischer Stickoxydkomplexe. *Z. anorg. allg. Chem.* **249** (1942) 308—324, 2 Fig.

22. Organische Verbindungen.

C. C. Barker, E. L. Hirst and G. T. Young, Linkage between the repeating units in the starch molecule. *Nature* [London] **147** (1941) 296.

S. H. Bauer and J. Y. Beach, The structures of methyl borate and trimethyl triborine trioxane. Interatomic distances in boron compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **63** (1941) 1394—1403, 4 Fig. — Dämpfe, Elektronenbeugung.

E. C. Baughan, M. G. Evans and M. Polanyi, Covalency, ionisation and resonance in carbon bonds. *Trans. Faraday Soc.* **37** (1941) 377—393, 6 Fig.

R. S. Bear and D. French, The significance of X-ray diffraction patterns obtained from starch granules. *J. Amer. chem. Soc.* **63** (1941) 2298—2305, 2 Fig. — Gitterkonstanten.

R. S. Bear and C. F. Gori, Röntgenbeugungsuntersuchungen an synthetischen Polysacchariden. *J. biol. Chemistry* **140** (1941) 111—118 [zit. nach *CZ.* **113** (1942) I 736].

J. D. Bernal, D. Crowfoot and I. Fankuchen, X-ray crystallography and the chemistry of the steroids. Part I. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* [A] **239** (1940) 135—182, 10 Fig.

R. Brill und F. Rieder, Über die Untersuchung adsorbierter Seifenschichten mittels Elektronenbeugung. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] **20** (1939) 150 (Vortragsreferat).

C. G. Caldwell and R. M. Hixon, Fractionation of waxy and ordinary cornstarch. *J. Amer. chem. Soc.* **63** (1941) 2876—2880, 2 Fig. — Röntgenaufnahmen zur Identifizierung.

C. H. Carlisle und D. Crowfoot, Eine Bestimmung der Molekularsymmetrie in der α, β -Diäthylidibenzilreihe.

J. chem. Soc. London 1941 6—9 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 1499]. — Gitterkonstanten, Raumgruppen.

F. Douvillé, C. Duval et J. Le-comte, La symétrie et les modes de vibration des *oxalates* métalliques, étudiés au moyen des spectres d'absorption infrarouges. C. R. Acad. Sci. Paris 212 (1941) 697—700.

F. Douvillé, C. Duval et J. Le-comte, Les modes de vibration du groupement carboxylé dans les spectres d'absorption infrarouge de sels métalliques de *mono-* et de *diacides* acycliques ou cycliques. C. R. Acad. Sci. Paris 212 (1941) 953—956.

J. Duchesne, Nouvelles recherches sur la fonction potentielle des mouvements plans de la molécule C_2Cl_4 . Physica 9 (1942) 249—266. — Raman-Spektren.

Ch. Finbak, O. Hassel und O. R. Nilsen, Elektroneninterferometrische Bestimmung der Molekülstruktur einiger *Tetrahalogenderivate* des *Chinons* und *Hydrochinons* im gasförmigen Zustand. Archiv Math. Naturvid. 44 (1941) 105—114, 3 Fig.

Ch. Finbak, O. Hassel and B. Ottar, Application of the rotating sector method to the electron diffraction determination of gaseous CCl_4 and CBr_4 . Archiv Math. Naturvid. 44 (1941) 137—144, 5 Fig.

C. S. Fuller, Die Untersuchung von synthetischen linearen *Polymere*n durch Röntgenstrahlen. Chem. Reviews 26 (1940) 143—167 [zit. nach CZ. 111 (1940) II 2141]; Fortschr. Chem. (USRR) 9 (1940) 1193—1203, 8 Fig., russ.

H. Gerding und P. G. Meerman, The Raman spectra of 1,2-dichloro- and 1,2-dibromoethane at different temperatures. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 61 (1942) 523—530, 2 Fig.

H. Gerding und R. Westrik, Das Ramanspektrum des flüssigen *Dimethyl-Disulfids*. Rec. Trav. chim. Pays-

Bas 61 (1942) 412—418. — Molekülstruktur.

G. Giacomello e E. Bianchi, Ricerche strutturalistiche nel campo dei derivati dello stilbene. Struttura del *p. p.-diossi- α - β -diethyl-stilbene*. Gazz. chim. Ital. 71 (1941) 667—676, 4 Fig. — Gitterkonstanten, Pattersonanalyse.

J. M. Goppel and A. van Rossem, Note on the X-ray investigation of the calender effect in rubber sheets. Physica 9 (1942) 213—216, 3 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

J. Gundermann, Über den Einfluß der Feinstmahlung auf die Lösungs- bzw. Benetzungswärme von Zucker und Zellulose. Kolloid-Z. 99 (1942) 142—147, 3 Fig., 1 Tafel. — Röntgenaufnahmen.

C. S. Hudson, Relations between rotatory power and structure in the sugar group. XXXIV. The possibility of different conformations of the pyranoid ring. J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 2972.

G. Huse und H. M. Powell, Die Kristallstruktur von *Pikryljodid*. J. chem. Soc. London 1940 1398—1402 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 180]. — Vollständige Bestimmung.

R. Jodl, Über Größe und Form von *Huminsäure*krystalliten. Brennstoff-Chem. 22 (1941) 256—257 [zit. nach CZ. 113 (1942) I 1736]. — Röntgenaufnahmen.

A. Kastler et A. Rousset, L'effet Raman et le pivotement des molécules dans les cristaux. Théorie générale et vérification expérimentale dans le cas du *naphtalène*. J. Physique Radium [8] 2 (1941) 49—57, 4 Fig.

A. Kastler et A. Rousset, Diffusion moléculaire de la lumière dans les cristaux; structure fine et interprétation des raies Raman de faible fréquence du *naphtalène* cristallisé. C. R. Acad. Sci. Paris 212 (1941) 645—648.

L. Kellner, The vibrations and the molecular structure of urea and *guani-*

donium. Proc. Roy. Soc. London [A] 177 (1941) 456—475, 5 Fig. — Raman-Spektren.

H. Kiessig, Röntgenuntersuchung großer Netzebenenabstände und Untersuchung strömender Lösungen. Kolloid-Z. 98 (1942) 213—221, 15 Fig. — Röntgenaufnahmen strömender Lösungen organischer Verbindungen.

H. A. Klasens, Scheinbare Symmetrie organischer Moleküle. Chem. Weekbl. 38 (1941) 448 [zit. nach CZ. 118 (1942) I 984].

H. A. Klasens et H. J. Backer, Pseudosymétrie présentée par les esters de l'acide tétrathioorthosilicique. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 61 (1942) 513—522, 6 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe.

A. Kossiakoff and H. D. Springall, A structural investigation of the Mills-Nixon effect. The electron-diffraction study of the structure of 1,3,5-tribromobenzene, *o*-dibromoxylene, *o*-dibromohydrindene, and *o*-dibromotetralin. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 2223—2230, 6 Fig. — Dämpfe.

H. A. Levy and R. B. Corey, The crystal structure of *dl*-alanine. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 2095—2108, 12 Fig. — $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{CHCOOH}$, vollständige Bestimmung.

J. W. Linnett, The force constants of some carbon-carbon bonds. Trans. Faraday Soc. 37 (1941) 469—473.

A. Lüttringhaus, Klassische Methoden in der Feinstrukturanalyse von Kohlenstoffverbindungen. Naturwiss. 30 (1942) 40—45, 7 Fig.

H. Mark, Röntgenuntersuchungen bei Kohlenhydraten. Chem. Reviews 26 (1940) 169—186 [zit. nach CZ. 111 (1940) II 2141]; Fortschr. Chem. (USSR) 9 (1940) 1204—1206, 1 Fig., russ. (Vortragsreferat).

J.-P. Mathieu et D. Massignon, Sur les fréquences fondamentales du radical NO^2 . C. R. Acad. Sci. Paris 212

(1941) 1084—1087. — Form des NO_2 -Radikals in organischen Verbindungen.

M. Mathieu et C. Stora, Étude aux rayons X des esters de l'acide polymétatellurique. C. R. Acad. Sci. Paris 209 (1939) 834—836, 1 Fig. — R_2TeO_4 .

R. C. L. Mooney, An x-ray study of the structure of *polyvinyl alcohol*. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 2828—2832, 2 Fig. — $(-\text{CH}_2\text{CHOH}-)_n$, Gitterkonstanten, Raumgruppe, Strukturvorschlag.

A. Neuhaus, Das anomale Mischsystem K_2SO_4 -Ponceaurot. (Anomale Mischkristalle V). Z. Kristallogr. 104 (1942) 197—224, 12 Fig. — Gitterkonstanten von $\text{R}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$.

N. Pace and G. Mackinney, *Hypericin*, the photodynamic pigment from *St. John'swort*. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 2570—2574, 3 Fig. — Pulveraufnahme.

M. Parodi, Sur les vibrations propres longitudinales de certaines paraffines. C. R. Acad. Sci. Paris 211 (1940) 545—548. — Theoretische Untersuchung.

M. Parodi, Sur une méthode de calcul approchée des fréquences propres de vibration de carbures saturés aliphatiques ramifiés. C. R. Acad. Sci. Paris 213 (1941) 1005—1007, 1 Fig.

M. Parodi, Calcul des fréquences propres des chaînes aliphatiques normales; application à la structure des paraffines. J. Physique Radium [8] 2 (1941) 58—62, 2 Fig.

L. Pauling, H. D. Springall and K. J. Palmer, The electron diffraction investigation of *methylacetylene*, *dimethylacetylene*, *dimethyldiacetylene*, *methyl cyanide*, *diacetylene*, and *cyanogen*. J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 927—937, 3 Fig. — Elektronenbeugung an Dämpfen.

S. E. Raik, Sur le mécanisme des transformations catalytiques des *hydro-*

carbures polyméthiléniques. J. Chim. gén. (URSS) 11 (78) (1941) 324—330, 13 Fig., russ. — Molekülstruktur.

F. Rogowski, Molekülstrukturuntersuchung des *Nitromethans*, *Methylnitrits* und *Methylnitrats* im Dampfzustand mit Elektronenbeugung. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] 75 (1942) 244—269, 11 Fig.

R. D. Schulvas-Sorokina, The nature of the anomalies of some properties of *Rockelle salt* and its relation to the polymorphism. J. Physics USSR 1 (1939) 299—307.

G. J. Snaauw and E. H. Wiebenga, The crystal structure of *hexabromoethane* C_2Br_6 . Rec. Trav. chim. Pays-Bas 61 (1942) 253—264, 5 Fig. — Vollständige Bestimmung.

C. Stora, Sur le polymorphisme des *iodures des esters de la choline*. C. R. Acad. Sci. Paris 210 (1940) 107—109. — Gitterkonstanten des *Laurats*, *Palmits* und *Stearats*.

C. Stora, Étude aux rayons X (méthode de la chambre oscillante) des *iodures des esters de la choline*. C. R. Acad. Sci. Paris 212 (1941) 994—996. — Berichtigung und Ergänzung der vorstehenden Mitteilung; Raumgruppe.

J.-J. Trillat et R. Méricoux, Étude, par diffraction électronique, de la structure des colorants sensibilisateurs à l'infrarouge. C. R. Acad. Sci. Paris 212 (1941) 160—162.

F. T. Wall, The structure of *vinyl copolymers*. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 1862—1866, 3 Fig. — Theoretische Untersuchung.

J. Weiss, Formation of ions from compounds with conjugated double bonds: *hydrocarbon salts*. Nature [London] 147 (1941) 512, 1 Fig.

R. G. Wood and G. Williams, The crystal structures of some heterocyclic organic compounds of analogous constitution. Part III. *Phenazine* and *diphenylene dioxide*. Phil. Mag. [7] 31

(1941) 115—122, 5 Fig. — $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot O_2 \cdot C_6H_5$; Gitterkonstanten, Raumgruppen.

I. Woodward, Röntgenuntersuchungen an *Porphinen*. J. chem. Soc. London 1940 601—603 [zit. nach CZ. 112 (1941) I 1410—1411]. — Gitterkonstanten, Raumgruppen.

W. T. Ziegler, The heat capacities of some *cobalt hexammine halides*. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 2700—2703. — Beziehung zur Struktur.

23. Biologisch wichtige Substanzen.

A. E. Alexander and E. K. Rideal, A possible new approach to the study of the hydrogen bond in *protein structure*. Nature [London] 147 (1941) 541.

W. T. Astbury and F. O. Bell, Nature of the intramolecular fold in *alpha-keratin* and *alpha-myosin*. Nature [London] 147 (1941) 696—699, 4 Fig.

G. Champetier et M. Foëx, Examens par diffraction de rayons X de *cotons nitrés* par l'acide nitrique en vapeurs. C. R. Acad. Sci. Paris 211 (1940) 468—470, 1 Fig.

E. J. Cohn, I. Fankuchen, J. L. Oncley, H. B. Vickery and B. E. Warren, Crystalline *protein molecules*. Ann. New York Acad. Sci. 41 (1941) 77—168 [zit. nach J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 2856—2857].

R. B. Corey, Interatomare Abstände in *Proteinen* und verwandten Substanzen. Chem. Reviews 28 (1940) 227—236 [zit. nach CZ. 111 (1940) II 2142]; Fortschr. Chem. (USSR) 9 (1940) 1210—1211, 1 Fig., russ. (Vortragsreferat).

D. Crowfoot, Ein Überblick über einige neue röntgenographische Untersuchungen an *Proteinkristallen*. Chem. Reviews 28 (1941) 215—228 [zit. nach CZ. 113 (1942) I 3187].

D. Dervichian, Structure des *protéines*. C. R. Acad. Sci. Paris 211 (1940) 792—794.

E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Über die Einlagerung von Schwermetallsulfiden in *Keratinfasern*. Ber. Dtsch. chem. Ges. [B] 74 (1941) 1759—1762, 2 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

S. D. Gehman, Der Beitrag der Röntgenstrahluntersuchungen zur Kenntnis des *Gummi*. Chem. Reviews 26 (1940) 203—226 [zit. nach CZ. 111 (1940) II 2141]; Fortschr. Chem. (USSR) 9 (1940) 1207—1210, 2 Fig., russ. (Vortragsreferat).

K. Heß, E. Steurer und H. Fromm, Über den Einfluß des Mahlvorganges auf die Eigenschaften von Hochpolymeren (*Zellulose* und *Polystyrol*) und über das Wesen seiner Wirkung. I. Teil. Kolloid-Z. 98 (1942) 148—159, 14 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

K. Ph. Jung, Über den Einfluß der morphologischen Struktur und des molekularen Aufbaues der *Zellulose* auf den Viskoseprozeß. Kolloid-Z. 98 (1942) 192—199, 13 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

O. Kratky, Die übermolekulare Struktur der *Zellulose*. Kolloid-Z. 98 (1942) 170—172.

W. Lotmar und L. E. R. Picken, Über das Röntgendiagramm von getrocknetem *Muskel*. Helv. chim. Acta 25 (1942) 538—551, 5 Fig. — Gitterkonstanten, Raumgruppe.

H. Nowotny und H. Zahn, Über die Feinstruktur von *Wollkeratin*. Z. physik. Chem. [B] 51 (1942) 265—280, 11 Fig. — Röntgenaufnahmen.

W. A. Sisson, Röntgenstrahluntersuchungen betreffend die Struktur und das Verhalten der Wandungen der natürlichen *Cellulose*. Chem. Reviews 26 (1940) 187—201 [zit. nach CZ. 111 (1940) II 2141]; Fortschr. Chem. (USSR) 9 (1940) 1206—1207, russ. (Vortragsreferat).

I. I. Ssokolow, Röntgenographische Untersuchung der *Gelatinestruktur*. Colloid J. (USSR) 6 (1940) 99—107, russ. [zit. nach CZ. 118 (1942) I 2856].

I. I. Ssokolow, Über den Mechanismus der Gelbildung von lyophilen Kolloiden (*Gelatine*). Colloid J. (USSR) 7 (1941) 39—46 [zit. nach CZ. 112 (1941) II 2786]. — Röntgenaufnahmen.

I. I. Ssokolow, Untersuchung von wärmedeaggregierter *Gelatine*. Colloid J. (USSR) 7 (1941) 159—164 [zit. nach CZ. 118 (1942) I 602]. — Röntgenaufnahmen.

I. I. Ssokolow, Sur la question du mécanisme de la formation des gels des colloïdes lyophiles. J. Chim. gén. (URSS) 11 (73) (1941) 787—790, russ. — *Gelatine*, Röntgenaufnahmen.

M. Ulmann, Struktur und Reaktionsfähigkeit bei *Zellulose*. Kolloid-Z. 98 (1942) 160—164, 3 Fig.

E. I. Valko, Particle size in the vat dyeing of *cellulose*. J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 1433—1437, 3 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

D. Wrinch, Further development of the fabric theory of *protein* structure. Phil. Mag. [7] 31 (1941) 177—198, 16 Fig.

24. Technisches. Materialprüfung.

Ja. Abramson, A. Bibergalij und R. Bragilewskaja, Röntgen-Strukturuntersuchung der Güte der thermischen Behandlung von Stahlfedern. Betriebslab. (USSR) 9 (1940) 1280—1283, 7 Fig., russ.

V. J. Arkharov and G. V. Kurdjumov, On the rational exactness rate of the x-ray structure analysis in the works laboratories. Betriebslab. (USSR) 6 (1937) 717—721, russ.

K. Asakura, Zweiter Bericht über die Untersuchung des Verschleißmechanismus von Metallen, herausgegeben von der Japanischen Gesellschaft zur Förde-

rung wissenschaftlicher Untersuchungen. Trans. Soc. mechn. Engr. Japan **6** (1940) Nr. 25 S 1 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 1225]. — Elektronenbeugung. C. W. Bunn, Some applications of X-ray diffraction methods in industrial chemistry. J. sci. Instrum. **18** (Mai 1941) 70—73 [zit. nach Rev. sci. Instrum. **12** (1941) 386].

J. A. Darbyshire, Some examples of industrial testing of materials by X-ray diffraction. J. sci. Instrum. **18** (Mai 1941) 99 [zit. nach Rev. sci. Instrum. **12** (1941) 386].

R. Glocker, W. Lutz und O. Schaber, Nachweis der Ermüdung wechselbeanspruchter Metalle durch Bestimmung der Oberflächenspannungen mittels Röntgenstrahlen. Z. Ver. Dtsch. Ing. **85** (1941) 793—800 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 1600].

H. J. Goldschmidt and G. T. Harris, X-ray examination of mechanical wear products. J. sci. Instrum. **18** (Mai 1941) 94—96 [zit. nach Rev. sci. Instrum. **12** (1941) 386].

M. A. Gurevich und N. V. Karjagina, The application of the x-ray structure analysis to the investigation of high speed tool steel. Betriebslab. (USSR) **6** (1937) 844—849, 15 Fig., russ. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

A. H. Jay, Some applications of X-ray analysis methods to steelworks' problems. J. sci. Instrum. **18** (Mai 1941) 81—83 [zit. nach Rev. sci. Instrum. **12** (1941) 386].

G. Krebs, Der Spinnvorgang an der technischen Spinnmaschine. I. Die röntgenographische Untersuchung des Spinnprozesses und die Ermittlung der Verstreckungskurven. Kolloid-Z. **98** (1942) 200—212, 13 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

M. Milone, Étude aux rayons X de quelques nouveaux types de rayonne italienne. Chimica e Industria **21** (1939)

567—571 [zit. nach J. Physique Radium **[8]** **1** (1940) C. P. 82].

M. Reinhard, E. Brandenberger und G. Oesterheld, Bildung und Entfernung von kieselsäurehaltigem Kesselstein. Helv. chim. Acta **25** (1942) 336—352, 16 Fig. — Röntgenaufnahmen.

H. P. Rooksby, Some applications of X-ray powder method in industrial laboratory problems. J. sci. Instrum. **18** (Mai 1941) 84—89 [zit. nach Rev. sci. Instrum. **12** (1941) 386].

H. Schwarz und H. A. Wannow, Der Einfluß der Herstellungsweise der Viskose auf die Fasereigenschaften. Kolloid-Z. **99** (1942) 190—216, 18 Fig. — Röntgenaufnahmen.

25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

A. M. Buswell and B. F. Dudenbostel, Spectroscopic studies of base exchange materials. J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 2554—2558, 2 Fig. — Röntgenaufnahmen an Tonen.

V. Cirilli und O. Amati, Untersuchungen über *sericitische* Materialien von Capoterra (Cagliari). Ric. sci. Progr. techn. **12** (1941) 1176—1181 [zit. nach CZ. **113** (1942) I 1481—1482]. — Röntgenaufnahmen.

C. W. Correns und W. v. Engelhardt, Röntgenographische Untersuchungen über den Mineralbestand sedimentärer *Eisenerze*. Nachr. Akad. Wiss. Gött., math.-physik. Kl. **1941** 131—137.

G. F. Hüttig, Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. Ein Beitrag zur Aufklärung der Prozesse der Metall-Keramik und Oxyd-Keramik. III. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind. Kolloid-Z. **98** (1942) 263—286, 9 Fig.

J. de Lapparent et R. Hocart, La *leverrière* des formations latéri-

tiques de l'Afrique occidentale française. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1465—1467, 1 Fig. — Gestein (*Muscovit*, *Kaolinit*); Röntgenaufnahmen.

G. Linck, Beobachtungen und ihre Ergebnisse an Gesteinen des mittleren Zechsteins (*Hauptdolomit* und *Grauer Salzton*) in Thüringen. Chemie Erde 14 (1942) 312—357, 23 Fig. — Debye-Scherrer-Aufnahmen.

G. Nagelschmidt, Identification of clay minerals by means of aggregate X-ray diffraction diagrams. J. sci. Instrum. 18 (Mai 1941) 100 [zit. nach Rev. sci. Instrum. 12 (1941) 386].

I. D. Sedlezkij, Abänderung der Standardkammern nach Debye für die mineralogische Röntgenuntersuchung von *Boden-* und *Lehmkolloiden*. Betriebslab. (USSR) 9 (1940) 1344—1345, 1 Fig., russ.

Abkürzung: CZ. = Chem. Zentralblatt.

Autorenregister zu Band 104.

- Balarew, D. und Kolarow, N., 228—229.
 Damaschke, A., s. O'Daniel, H.
 Edstrand, M., s. Sillén, L. G.
 Ence, E., s. Straumanis, M.
 Engelhardt, W. von, 142—159.
 Faessler, A., 81—113.
 Haefer, R., 1—10.
 Halla, F., 44—46.
 Halla, F., Neth, A. und Windmaißer, F., 161—166.
 Hausdorf, A., s. Hofmann, U.
 Hess, B., 294—304.
 Hofmann, U., und Hausdorf, A., 265—293.
 Hoppe, W., 11—17.
 Kolarow, N., s. Balarew, D.
 Menzer, G., 425—445.
 Minguzzi, C., 417—424.
 Náray-Szabó, St. von, 39—44.
 Náray-Szabó, St. von, und Pócza, J., 28—38.
 Neth, A., s. Halla, F.
 Neuhaus, A., 197—224, 401—416.
 O'Daniel, H., 225—227.
 O'Daniel, H., und Damaschke, A., 114—123.
 O'Daniel, H., und Tscheischwili, L., 124—141, 348—357.
 Peyronel, G., 261—264.
 Pócza, J., s. Náray-Szabó, St. von.
 Schoßberger, F., 358—374.
 Schulze, G. E. R., 257—260.
 Seifert, H., 385—393.
 Sillén, L. G., and Edstrand, M., 178—196.
 Straumanis, M., 18—27, 167—177.
 Straumanis, M., und Ence, E., 375—384.
 Tertsch, H., 446—450.
 Tscheischwili, L., s. O'Daniel, H.
 Wetzel, J., 305—347.
 Windmaißer, F., s. Halla, F.

Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 104 besprochen worden sind:

- Arkel, A. E. van, 231.
 Burgers, W. G., 394.
 Ebert, H., 50—51.
 Eitel, W., 47—48.
 Harms, H., 160.
 Hückel, W., 51—52.
 Kleber, W., 399.
 Kochendörfer, A., 394—395.
 Koenigsberger, J., s. Niggli, P.
 Kuntze, W., 50.
 Laue, M. von, 230—231.
 Machu, W., 160.
 Niggli, P., 399.
 Niggli, P., Koenigsberger, J., und Parker, L., 48—49.
 Noddack, I., 451—452.
 Parker, R. L., s. Niggli, P.
 Rice, O. K., 53.
 Ruthardt, K., s. Seith, W.
 Schwarz, K. E., 52—53.
 Seith, W., und Ruthardt, K., 452.
 Strunz, H., 396—398.
 Vogel, R., 49.
 Wagner, C., 50.
 Weygand, C., 395—396.

Sachregister zu Band 104.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

A.

Aluminium 167—177, 294—304.
 α - $AlOOH$ 11—17.
 Anatas 358—374.
 Antimontriphenyl 305—437.
 Arsentriphenyl 305—347.

B.

Bavalit 142—159.
 Ba_2SiO_4 348—357.
 $Bi_{24}O_{31}Br_{10}$ 178—196.
 $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ 178—196.
 Brookit 358—374.

C.

γ - $CaSiO_4$ 124—141.
 Cäsiumfluorsulfonat 385—393.
 Chamosit 142—159.
 Chinaldinjodäthylat 401—416.
 Chlorite 142—159.
 Cristobalit 261—264.

D.

Diaspor 11—17.

F.

Fergusonit 81—113.

G.

Gadolinit 81—113.

H.

12-Heteropolysäuren 225—227.

J.

Juxporit 417—424.

K.

Kaliumchlorat 375—384.
 K_2BeF_4 348—357.

$K_8Nb_6O_{19} \cdot 16 H_2O$ 161—166.
 $K_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 27 H_2O$ 161—166.
 K_8SO_4 197—224.
 $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16 H_2O$ 161—166.

L.

$LaAl_2$ 257—260.
 Leucit 39—44.

M.

Montmorillonit 265—293.

N.

Na_2BeF_4 124—141.

O.

Oxalsäure 375—384.

P.

Pektolith 417—424.
 Ponceaurot 197—224.
 Pseudoisocyaninchlorid 401—416.
 Pseudoisocyaninjodid 401—416.

R.

Rutil 358—374.

S.

Silberchlorat 28—38.
 Sr_2SiO_4 348—357.

T.

Tetramethylhämatorporphyrin C 114
 —123.
 Thuringit 142—159.
 Tridymit 261—264.

W.

Wismuttriphenyl 305—347.
 Wolfram 1—10.

